

N^o D'ORDRE

67

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RÉGINALD KILLMASTER STRATFORD

MAÎTRE ÈS-SCIENCES

1^{re} THÈSE. — ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES HYDRO-
CARBURES HEXAHYDROAROMATIQUES ET ALIPHATI-
QUES SATURÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

SOUTENUES LE 19 MAI 1924 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN.

MM. V. GRIGNARD..... *Président.*

G. THOVERT..... } *Examineurs.*
R. LOCQUIN..... }



LYON

IMPRESSIONS M. AUDIN ET CIE

Rue Davout, 3

1924

N° D'ORDRE

67

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

RÉGINALD KILLMASTER STRATFORD

MAÎTRE ÈS-SCIENCES

1^{re} THÈSE. — ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES HYDRO-CARBURES HEXAHYDROAROMATIQUES ET ALIPHATIQUES SATURÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

SOUTENUES LE 19 MAI 1924 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN.

MM. V. GRIGNARD..... *Président.*

G. THOVERT..... } *Examineurs.*

R. LOCQUIN..... }



LYON

IMPRESSIONS M. AUDIN ET CIE

Rue Davout, 3

1924

UNIVERSITÉ DE LYON — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., * I., *, Membre de l'Institut.

Assesseur

M. KOEHLER, *, * I., *.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, * I. — R. DUBOIS, *, * I., *. — GÉRARD * O., * I.

Professeurs titulaires

MM. GOUY, *, * I., Membre de l'Institut, Professeur de *Physique*.
DEPÉRET, * O., * I., *, Membre de l'Institut, Professeur de *Géologie*.
KOEHLER, *, * I., *, Professeur de *Zoologie*.
OFFRET, *, * I., *, Professeur de *Minéralogie théorique et appliquée*.
LE VASSEUR, * I., Professeur de *Calcul différentiel et intégral*.
DULAC, *, * I., Professeur de *Mathématiques pures*.
MASCART, * I., *, *Astronomie physique*.
GRIGNARD, * O., * I., *, Correspondant de l'Institut, Professeur de *Chimie organique*.
SIRE, * A., *Mécanique rationnelle et appliquée*.
COUVREUR, * I., Professeur de *Physiologie générale et comparée*.
MEUNIER, * O. I., Professeur de *Chimie industrielle*.
COUTURIER, * I., *, Professeur de *Chimie appliquée*.
BEAUVIERE, Professeur de *Botanique*.

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. VAUTIER, * I., *Physique*.
RIGOLLOT, *, * I., *Physique industrielle*.
VANET, * I., *Zoologie*.
THOVERT, *, * I., *, *Physique*.

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, * I., *Botanique*.
LOCQUIN, * I., *Chimie générale*.
JOB, *Chimie physique*.
PIERRON, * I., *Chimie appliquée*.
RICHE, * I., *Géologie*.
BONNET, * I., *Zoologie appliquée et Zootechnie*.
ROMAN (F.), * I., *Géologie agricole*.
CHIFFLOT, * I., *, *Botanique*.
MAYET, *, * I., *Anthropologie*.
PELOSSE, * A., *Sériciculture*.
CLÉMENT, * I., *, *Physiologie*.
DONCEUX, * O. I., P. C. N. S.
SEYEWETZ, * O. I., *Matières colorantes*.

Secrétaire

M. CLÈRE, * I.



TO MY WIFE

*“ Her heart is always doing
lovely things ”*

A MONSIEUR LE PROFESSEUR V. GRIGNARD

Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences
de Lyon,
Correspondant de l'Institut,
Officier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de profond respect et
de vive reconnaissance*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES HYDROCARBURES HEXAHYDRO- AROMATIQUES ET ALIPHATIQUES SATURÉS

INTRODUCTION

C'est en 1871 que Thorpe et Young (1) observèrent pour la première fois que la paraffine, distillée sous pression, donnait une série d'hydrocarbures dont les fractions inférieures étaient non saturées. De cette découverte est né le cracking des pétroles, si bien qu'aujourd'hui les fractions supérieures des pétroles sont traitées, soit par un chauffage convenable sous pression donnant un mélange de produits saturés et non saturés qui peut être utilisé à la place des gazolines naturels dans beaucoup de cas (2); soit par le AlCl_3 qui donne un pétrole saturé tout à fait analogue au gazoline naturel (3).

De nombreux travaux ont été effectués sur les pétroles divers pour étudier les conditions physiques donnant la plus grande quantité possible de produits saturés. Mais

(1) *J. Chem. Soc.*, 1871, 342.

(2) W.-T. RITTMAN, C.-B. DUTTON et E.-W. DEAN, *Bulletin 114*, 1916 : Département de l'Intérieur, Washington, U. S. A.

(3) A.-M. Mc AFEE, *J. Ind. Chem.*, 1913, 7, 737-741. — Aimé PICTET et Mme LEBREZYNSKA, *Bull. soc. chim.*, 1916, 19, 326.

très peu ont été faits sur des produits purs pour étudier le mécanisme du cracking.

Les recherches suivantes ont consisté dans l'étude de l'action du chlorure d'aluminium sur trois types différents d'hydrocarbures saturés purs :

1. Action de AlCl_3 sur différents hydrocarbures dérivés du cyclohexane.
2. Action de AlCl_3 sur des hydrocarbures aliphatiques à chaînes normales.
3. Action de AlCl_3 sur des hydrocarbures aliphatiques à chaînes ramifiées.

Ce travail a été entièrement effectué au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon, sous la haute direction de M. le Professeur Grignard. C'est lui qui m'a inspiré le sujet de ce travail, et m'a guidé dans ces recherches. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma bien vive reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a toujours prodigués pendant les deux années que j'ai passés dans son laboratoire.

Je veux remercier aussi, mon collègue, M. Henri Perrihon, qui m'a tant aidé dans la traduction de cette thèse.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Peu après la découverte de leur procédé de synthèse à l'aide du chlorure d'aluminium, Friedel et Crafts (1) remarquèrent que ce sel agit aussi en l'absence de composés halogènes sur les hydrocarbures aromatiques ; ceux-ci perdent plus ou moins complètement leurs chaînes latérales et se transforment en homologues inférieurs ; ainsi l'hexaméthylbenzène se convertit successivement en durène, puis en xylènes.

Cette observation fut bientôt complétée par celle d'Anschütz et Immendorf (2) qui trouvèrent que cette dégradation des molécules aromatiques est accompagnée de la formation d'hydrocarbures plus élevés dans la série. Par exemple :

Par l'action du chlorure d'aluminium sur le toluène, on obtient le benzène et les xylènes. L'éthylbenzène fournit un mélange à peu près équimoléculaire de benzène et de diéthylbenzène. Le métaxylène traité d'une façon analogue donne du benzène, du toluène, du mesitylène et du pseudocumène et une petite quantité de diméthylanthracène.

Pendant le même temps, O. Jacobsen (3), étudiant l'action du gaz chlorhydrique sur les homologues méthylés du

(1) *J. Chem. soc.*, 1882, 113.

(2) *Ber.* 1884, 17, 2816.

(3) *Ber.*, 1885, 18, 333-344.

benzène en présence du AlCl_3 concluait que l'on pouvait éliminer le groupement méthylé à l'état de chlorure de méthyle, les hydrocarbures étant convertis en homologues inférieurs. Il supposait que la réaction précédente s'effectuait dans le même sens, mais plus rapidement qu'avec le chlorure d'aluminium seul, parce que dans ce dernier cas, de l'acide chlorhydrique peut prendre naissance par action du chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures.

Il trouvait dans presque tous les cas, qu'une plus haute température était plus favorable à l'élimination des groupes méthyl avec le gaz HCl , qu'à une introduction de ceux-ci avec le chlorure de méthyle.

On obtient l'élimination des groupements méthyl dans les homologues supérieurs du benzène, d'autant plus facilement qu'ils sont plus nombreux.

C. Friedel et J.-M. Crafts (1) publièrent un article plus détaillé sur les produits obtenus par chauffage de certains hydrocarbures avec des groupes aromatiques ou aliphatiques, en présence de AlCl_3 .

Ils trouvaient que les molécules étaient désintégrées, les substituants complexes étant remplacés par de l'hydrogène. Dans ces conditions, le triphénylméthane, le diphénylméthylbenzène et le durène donnent le benzène.

Inversement, le benzène donne du toluène et de l'éthylbenzène ainsi que du diphenyle; le toluène donne du xylène et de l'éthyltoluène avec du ditolyle.

Il y a ainsi une désintégration d'un certain nombre de molécules de benzène avec formation de groupements méthyl et éthyl tandis que l'hydrogène est remplacé par un groupe phényle.

R. Heise et A. Tohl (2) étudiant l'action du AlCl_3 sur différents hydrocarbures, en présence de HCl à 100° , trouvèrent que l'éthylbenzène était transformé en benzène et

(1) *Compt. Rend.*, 1885, 100, 692-698.

(2) *Lieb. Ann.* 1892, 270, 155-171.

paradiéthylbenzène ainsi qu'une petite quantité de méta-diéthylbenzène et de triéthylbenzène.

L'isopropylbenzène, traité comme précédemment, donne du benzène, du propane et du méta et para diisopropylbenzène.

Le butylbenzène, traité par le chlorure d'aluminium et HCl donne du benzène et du méta et para dibutylbenzène.

L'orthoxylène donne principalement du métaxylène en même temps qu'une petite quantité de benzène, paraxylène, pseudocumène et mésitylène.

Le paraxylène est converti en grande partie en métaxylène, les autres produits étant les mêmes que dans le cas de l'orthoxylène.

Le métaxylène donne une petite quantité de benzène paraxylène et triméthylbenzène, mais la plus grande partie reste inaltérée.

Plus tard, Ossian Aschan (1) obtenait une série d'hydrocarbures saturés, en traitant l'amylène par AlCl_3 . Il identifiait ces hydrocarbures par leur densité, point d'ébullition et leur composition centésimale.

La fraction 35-40° semblait être composée de méthylcyclobutane.

La composition centésimale de la fraction 56-62° indiquait qu'elle était probablement composée de diisopropyl (p. e. 58°) et de méthyl-2 pentane (p. e. 62°).

La fraction 76-82° analysée, donnait C^6H^{12} , tandis que la fraction 150-200° semblait être composée des hydrocarbures $\text{C}^{10}\text{H}^{22}$ (p. e. 161°), $\text{C}^{11}\text{H}^{24}$ (p. e. 181°) et $\text{C}^{12}\text{H}^{26}$ (p. e. 199°).

Cet auteur communiquait aussi les résultats d'une expérience sur l'action du AlCl_3 sur le cyclohexane. Il supposait avoir obtenu un peu de méthylecyclopentane.

(1) *Lieb. Ann.*, 1902, 324, 1.

Dans cette expérience il mélangeait 140 grammes de AlCl_3 avec 70 grammes de cyclohexane (p. e. $81-82^\circ$) et chauffait le mélange pendant 48 heures au bain-marie. Le produit brun foncé obtenu était entraîné à la vapeur, lavé, séché et distillé sur du sodium. Il obtenait les fractions suivantes :

-80°	3 grammes
$80^\circ-83^\circ$	11 grammes
$83^\circ-90^\circ$	7 grammes
$90^\circ-150^\circ$	environ 8 grammes

Il restait un résidu assez important.

De la fraction distillée au-dessous de 80° , Aschan retirait 2 gr. 5 de produit passant au-dessous de 77° et ayant une densité $^{15}/^{15}=0,7544$ qu'il supposait être du méthylcyclopentane.

C. Engler et O. Rontala (1) étudiant les effets du chauffage sous pression sur les huiles de pétrole et les composés non saturés, répétait en même temps les expériences de Aschan (2) sur l'action de AlCl_3 sur l'amylène.

Ils trouvaient que les fractions inférieures étaient composées d'hydrocarbures aliphatiques et que c'était seulement dans les portions supérieures que l'on trouvait les naphènes. Ils obtenaient les fractions principales suivantes:

Fractions	Densité	n_D	Formule supposée
$58-69^\circ$	$^{150},6612$	$^{181},3742$	C^6H^{14}
$97-98^\circ$	$^{150},7014$	$^{181},3953$	C^7H^{16}
$115-125^\circ$	$^{150},7211$	$^{181},4046$	C^8H^{18}
$136-140^\circ$	$^{150},7276$	$^{181},4065$	C^9H^{20}
$140-151^\circ$	$0,7474$	$^{151},41665$	$\text{C}^{10}\text{H}^{20}$

(1) *Ber.*, 1910, 43, 388.

(2) *Loc. cit.*

Fractions	Densité	n_D	Formule supposée
175-183°	¹⁵ 0,7686	¹⁵ 1,42677	$\left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{22} \\ C^{11}H^{22} \end{array} \right.$
210-225°	0,7793	¹⁶ 1,43449	$\left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{24} \\ C^{12}H^{26} \end{array} \right.$

Les propriétés physiques de ces fractions sont presque les mêmes que celles obtenues par Engler et Halmai (1), par chauffage de l'amyène sous pression.

Annie Homer (2) a fait une étude quantitative de l'action du $AlCl^3$ sur le benzène. Elle chauffait le benzène pendant dix à quatorze jours à 100° avec 25 % de $AlCl^3$ et obtenait du phénol et du naphthalène. Elle admettait que le benzène formait d'abord du diéthylbenzène qui était ensuite déshydrogéné par le $AlCl^3$ en donnant du naphthalène.

Une étude était faite sur l'action du $AlCl^3$ sur l'essence de térébenthine française (p. e. 152-167° ; D_4^{20} 0,8650 ; $\alpha_D = -29,45$), par W. Steinkopf, et M. Freund (3). Dans une expérience ils additionnaient le $AlCl^3$ à 0° ; le mélange après une réaction initiale violente est porté à l'ébullition tant qu'il y a un dégagement gazeux. Les produits gazeux recueillis ne contenaient ni acétylène ni hydrogène et consistaient surtout en paraffines et hydrocarbures cycliques. La portion liquide, après lavage et séchage, donne trois fractions : p. e. 62-140° ($14\frac{m}{m}$) ; p. e. 140-203° ($14\frac{m}{m}$) et un résidu jaune p. f. 77-78°.

La première portion a une densité de $D_4^{20} = 0,8821$, et commence à bouillir à 20°. Elle possède une odeur de pétrole et contient environ 25 % de constituants non saturés dans lesquels on trouve du benzène. Après traitement de la solution avec un mélange sulfonitrique, pour enlever les hydrocarbures non saturés, le liquide résiduel est divisé

(1) *Ber.*, 1910, 43; 397.

(2) *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1911, 461, 63-66, par *J. Chem. Soc.*, 1911, i 276.

(3) *Ber.* 1914, 47, 441-420.

en 31 fractions bouillant entre 30° et 249°. Les propriétés physiques des principales fractions sont indiquées ci-dessous. Les auteurs classent les hydrocarbures suivant leurs p. e., densité, indice de réfraction et composition centésimale :

Fraction	D	n_D^{20}	Formule supposée
20-32°	1 ⁵⁰ ,6223	1,35482	C ⁵ H ¹²
32-40°	1 ⁵⁰ ,6304	1,35588	C ⁵ H ¹²
50-60°	1 ⁵⁰ ,6643	1,37208	C ⁶ H ¹⁴
60-67°	1 ⁵⁰ ,6878	1,38160	C ⁶ H ¹⁴
67-73°	2 ⁰⁰ ,7208	1,39572	$\left\{ \begin{array}{l} C^6 H^{14} \\ C^6 H^{12} \end{array} \right.$
78-83°	1 ⁵⁰ ,7399	1,40439	C ⁶ H ¹²
96-103°	1 ⁵⁰ ,7572	1,41272	C ⁷ H ¹⁴
115-120°	1 ⁵⁰ ,7675	1,41812	C ⁸ H ¹⁶
132-137°	1 ⁵⁰ ,7770	1,42705	C ⁹ H ¹⁸
147-152°	1 ⁵⁰ ,7889	1,43137	C ⁹ H ¹⁸
158-165°	1 ⁵⁰ ,8004	1,43590	C ¹⁰ H ²⁰
165-172°	1 ⁵⁰ ,8082	1,43891	C ¹⁰ H ²⁰
177-184°	1 ⁵⁰ ,8182	1,44504	C ¹¹ H ²²
194-200°	1 ⁵⁰ ,8433	1,45437	C ¹² H ²⁴
230-243°	1 ⁵⁰ ,8791	1,47155	C ¹⁴ H ²⁸
243-249°	1 ⁵⁰ ,8895	1,47469	C ¹⁵ H ³⁰

Les analyses de ces auteurs montrent que le pourcentage en carbone augmente de 83,26 % (pentane 83,33 %) à 87,07 (naphtènes 85,71 %).

Ils essayèrent la déshydrogénation de plusieurs fractions sur le nickel à 300° (1). Ils ne purent pas isoler de produits définis, quoique dans tous les cas cette déshydrogénation se produise et avec la fraction 78-83° ils obtinrent les réactions du benzène.

La nitration de la fraction 165-172° leur donne un com-

(1) SABATIER et SENDERENS, *A. Ch.*, 1903, [8] 4, 363 et 473.

posé nitré tertiaire $C^{10}H^{19}O^2 N$ p. c. 118-120° — ($12\frac{m}{m}$)
 D_4^{20} 1,0299 n_D^{20} 1,46572 qu'ils considérèrent comme identique au nitro-décanaphtène de Engler et Halmai. (1)

En 1915, A. M. Mc Afée (2) brevetait un procédé pour le cracking des pétroles, avec le $AlCl^3$. Le pétrole était d'abord chauffé afin de chasser l'eau et les fractions plus légères. On ajoutait le $AlCl^3$ et on élevait peu à peu la température jusque vers 500-550°. Grâce à des condenseurs les portions bouillant au-dessus de 350° retombaient dans la chaudière, tandis que celles bouillants au-dessous étaient distillées. Après lavage et fractionnement, il obtenait un distillat incolore et saturé qui était de la gazoline de très bonne qualité.

Un an après, Amé Pictet et M^{me} I. Lerezynska (3) publiaient un article très intéressant sur l'action du $AlCl^3$ sur les pétroles des différents pays. Dans leurs expériences, ils utilisaient seulement les fractions passant au-dessus de 140°. Les meilleurs résultats furent obtenus en employant 10 % en poids de $AlCl^3$. La température était élevée lentement et la première fraction 40-140° possédait toutes les propriétés de la benzine de pétrole, une autre fraction était distillée jusqu'à 400°.

Les liquides deviennent de plus en plus lourds. Les auteurs trouvaient que le rendement ne dépendait pas de la rapidité de la distillation ni de la pression.

Une analyse soignée de la fraction 40-140° montra qu'elle était composée d'hydrocarbures saturés sans aucun produits contenant du chlore ou du soufre. Le mélange était distillé et recueilli par fractions de 5 en 5 degrés. Les propriétés physiques de ces principales fractions sont consignées ci-dessous :

(1) *Ber.*, 1910, 43, 377.

(2) *J. Ind. Chem.*, 1915, 7, 737-741.

(3) *Bull. Soc. Chim.*, 1916, 49, 326.

Fraction	D ²⁰	n _D ²⁰	Formule supposée
55-60°	0,6556	1,3722	C ⁶ H ¹⁴
70-75°	0,6816	1,3835	C ⁷ H ¹⁶
75-80°	0,6882	1,3869	C ⁷ H ¹⁶
95-100°	0,7255	1,4021	C ⁷ H ¹⁴
115-120°	0,7545	1,4167	C ⁸ H ¹⁶
125-130°	0,7652	1,4223	C ⁸ H ¹⁶
140-145°	0,7794	1,4321	C ⁹ H ¹⁸
165-170°	0,7954	1,4400	C ¹⁰ H ²⁰
175-180°	0,8004	1,4431	C ¹¹ H ²²

C'est dans la fraction 90-100° que la composition centésimale montre la formation de composés cycliques existant sans doute sous de nombreuses formes isomériques.

Dans la fraction 40-140° on trouvait 35 % environ de cyclanes CⁿH²ⁿ. Le résidu solide était lavé pour éliminer AlCl³, il donnait par l'analyse la formule approximative CⁿHⁿ. Le solide, décomposé par la chaleur au-dessus de 400° donnait un combustible gazeux et un liquide goudronneux. Celui-ci distillait entre 80° et 350° en donnant des fractions qui étaient dans tous les cas, décolorées par le permanganate. Les auteurs n'ont pu y déceler par les réactions usuelles ni benzène, ni toluène, ni naphthalène, ni anthracène.

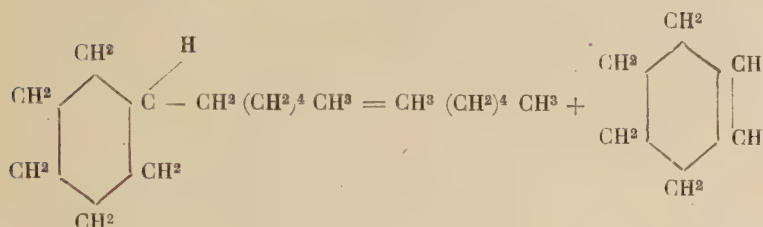
Les auteurs expliquaient l'action du AlCl³ de la manière suivante :

« On voit par ce qui précède, que l'action du chlorure d'aluminium sur les fractions supérieures du pétrole de Bakou, les convertit d'une part en hydrocarbures légers, parmi lesquels se trouvent des représentants de la série saturée CⁿH²ⁿ⁺² et, d'autre part, en des représentants de la série saturée qui ne sont plus volatils sans altération et dont la composition répond approximativement à la formule CⁿHⁿ.

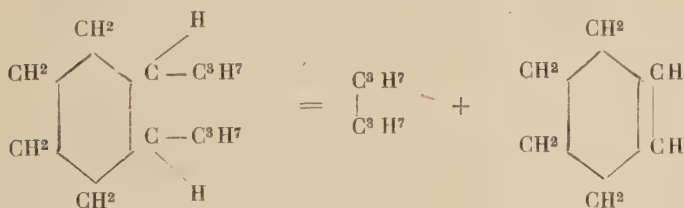
« Il ne s'agit donc pas ici, d'un phénomène de polymérisation et de dépolymérisation, ni d'un simple transport

d'hydrogène de certaines molécules à d'autres ; la modification est plus profonde. Nous croyons qu'on peut l'interpréter en admettant qu'ici, comme dans les cas étudiés par Friedel et Crafts, dans la série aromatique, il y a tout d'abord, sous l'influence du chlorure d'aluminium, séparation des chaînes latérales attachées aux noyaux saturés des naphthènes du pétrole. Ces chaînes ne se fixeraient cependant pas à d'autres molécules, mais, entraînant avec elles un atome d'hydrogène du noyau, elles formeraient avec lui la molécule d'un hydrocarbure aliphatique saturé.

Exemple :



« Il va de soi qu'on peut aussi bien supposer l'élimination de deux chaînes latérales qui se souderaient ensuite :



dans les deux cas, le second produit de la décomposition serait un cyclène et, dans les exemples simples que nous avons choisis, le dihydrobenzène. Cet hydrocarbure, qui bout à 84°, devrait se retrouver dans notre benzène ; il en serait de même de ses homologues immédiats. Or, ces corps en sont absents, puisque le liquide est entièrement formé

de carbures saturés. Ils ne subsistent donc pas comme tels et il nous semble admissible de supposer, qu'ici, comme dans d'autres cas semblables, leurs noyaux incomplètement hydrogénés s'unissent les uns aux autres, par polymérisation ou condensation, en formant des corps très peu volatils, solides à la température ordinaire et pauvres en hydrogène ; ce serait le mélange de ces corps qui constituerait le résidu solide dont la formation est concomitante à celle des carbures légers ».

Etudiant l'action de AlCl_3 sur le xylène et le benzène, F. Fisher et H. Niggerman (1) trouvèrent qu'il était possible d'obtenir 14 % de toluène à partir du xylène tandis qu'ils n'en obtenaient que des traces avec le benzène.

Avec un mélange de benzène et de xylène ils n'avaient pas de résultats définis. Dans leurs expériences ces auteurs trouvaient que 2 à 4 % de AlCl_3 donnaient les meilleurs résultats.

A.-W. Schorger (2) obtenait les produits suivants par action de AlCl_3 sur le cymène : — diisopropyle, benzène, toluène et m-xylène. Il trouvait qu'une faible quantité de catalyseur favorisait la formation de toluène, alors que la quantité de benzène formé croissait en même temps qu'on augmentait la quantité de catalyseur.

R.-J. Moore et Gustave Egloff (3) donnent une bibliographie complète de la réaction de AlCl_3 sur les hydrocarbures aromatiques.

Un tableau a été dressé donnant le nom des composés obtenus par les auteurs précédents, résultant de l'action du AlCl_3 sur les hydrocarbures aromatiques.

L'hexahydrotoluène inaperçu par les chercheurs précédents, était un des produits formés par l'action du AlCl_3 sur le benzène ou le xylène.

(1) *Ber.*, 1916, 49, 1473-1482.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, 39, 2671-2672.

(3) *Met. Chem. Eng.*, 1917, 17, 61-66, *C. A.*, 1917, 11, 2663.

Dans les expériences de ces auteurs, les hydrocarbures étaient chauffés pendant 24 heures avec 10 % en poids de AlCl_3 . Dans ces conditions, 92 % de benzène restaient inaltérés et on obtenait 1 % seulement de phénols et 6-8 % de goudron.

Le toluène restait inaltéré dans la proportion de 60 % et donnait 1,5 % de benzène, 3,5 % de xylène, 1 % de phénols et 0,8 % d'hexahydrotoluène.

Le m-xylène donnait 5,6 % de benzène, 19 % de toluène, et quelques phénols, ainsi qu'un peu d'hexahydrotoluène ; 30 % restait inaltéré.

Le cumène donnait 1,5 % de benzène, 2,7 % de toluène, 26,5 % de xylène ; 63,6 % restait inaltéré.

Le cymène donnait 0,8 % de benzène, 14,3 % de toluène, 7 % de xylène et 28,5 % d'hydrocarbure inaltéré.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Dans l'historique précédent, on a pu remarquer, que l'action du chlorure d'aluminium avait été étudiée sur l'amyène et l'essence de térébenthine pour les hydrocarbures non saturés, et, d'autre part, sur le benzène et, un grand nombre de ses dérivés hydrocarbonés. Mais on n'avait pas encore examiné l'action du AlCl_3 sur les hydrocarbures aliphatiques saturés, et la réaction sur le cyclohexane n'avait été signalée qu'une fois, encore les résultats obtenus n'étaient ils pas très précis.

Aschan trouva que les produits saturés résultant de l'action du chlorure d'aluminium sur l'amyène consistaient en hydrocarbures aliphatiques et cycliques. Une fraction 76-82° donnait du cyclohexane C_6H_{12} tandis que la fraction 150-200° était formée d'hydrocarbures aliphatiques. D'autre part, Engler et Rontala trouvaient que l'amyène traité

par AlCl_3 donnait une série d'hydrocarbures aliphatiques jusqu'à 140° , température au-dessus de laquelle la composition centésimale indiquait la présence d'hydrocarbures cycliques. Aussi, on comprend facilement que l'action du AlCl_3 sur l'essence de térébenthine donne naissance à des produits saturés cycliques allant de C^6H^{12} jusqu'à $\text{C}^{15}\text{H}^{30}$.

Pictet et Lerezynska observaient que les fractions supérieures des pétroles de Bakou donnaient par cracking avec le chlorure d'aluminium, des composés cycliques de C^7H^{14} à $\text{C}^{11}\text{H}^{22}$.

Un grand nombre de travaux ont été faits sur le benzène et ses dérivés. Avec le benzène les résultats ont varié avec les traitements ; dans quelques cas les noyaux benzéniques se coupaient en donnant du méthyl- et de l'éthylbenzène, du naphthalène, etc. ; avec des chaînes latérales comme l'éthyl-, le propyl- et le butylbenzène on obtenait respectivement du diéthyl-, dipropyl- et dibutylbenzène et du benzène ; dans ces réactions les chaînes latérales entières sont transposées d'une molécule à une autre sans être coupées en morceaux ; dans un cas seulement, l'isopropylbenzène donne du benzène, du toluène et du xylène ; mais, comme Friedel et Crafts ont trouvé que les noyaux benzéniques pouvaient se couper en donnant des chaînes latérales, on peut expliquer la réaction de cette manière, ou par la coupure des chaînes latérales. Dans les deux cas, il y a migration d'une molécule à une autre. On n'a jamais observé une réaction qui soit entièrement monomoléculaire.

La plupart de nos recherches ont porté sur les hydrocarbures dérivés du cyclohexane plutôt que sur d'autres dérivés cycliques, comme le cyclopentane par exemple, parce que l'identification des produits résultant de l'action du AlCl_3 est plus facile. Cette identification se fait, en effet, par déshydrogénation qui, dans les dérivés cyclohexaniques, conduit à des dérivés benzéniques susceptibles de donner des produits de caractérisation bien définis.

Tous les essais ont été effectués dans un petit ballon chauffé au bain d'huile et muni d'un tube ascendant conduisant les gaz dégagés à un gazomètre. La quantité de AlCl_3 variait de 5 à 100 %, le temps de chauffage de 5 à 8 heures, et la température de 80 à 160° (voir page 51). Avant l'opération, l'air est chassé de l'appareil par un courant de CO_2 . Le gaz dégagé est mesuré par la quantité d'eau qu'il a déplacée dans le gazomètre. La réaction terminée, on prélève une petite quantité de gaz qui est analysée par combustion. Le liquide du ballon est traité par l'eau, puis distillé. On prend les constantes physiques des fractions résultantes ; si les constantes ont changé, on effectue, dans le cas des composés cyclohexaniques, la déshydrogénation qui donne des dérivés benzéniques que l'on identifie.

Le sommaire suivant montre que les résultats obtenus dans ce travail sont différents de ceux trouvés par les auteurs précédents.

Le cyclohexane, le méthylcyclohexane et le métadiméthylcyclohexane demeuraient inaltérés dans les conditions de l'expérience. L'ortho- et le paradiméthylcyclohexane et l'éthylcyclohexane donnaient presque entièrement du métadiméthylcyclohexane ; en outre, l'éthylcyclohexane donnait une petite quantité de gaz qui était de l'éthane (tableau II).

Le normal et l'iso-propylcyclohexane donnaient surtout le triméthyl-1-3-5 cyclohexane, environ 5 % du composé sont coupés et donnent le propane et un résidu non saturé dont la formation est attribuée à une polymérisation ou condensation.

Les butylcyclohexanes normal, secondaire et tertiaire, donnent des produits dont les constantes physiques sont sensiblement identiques entre elles. Ces produits, après déshydrogénation donnent des dérivés nitrés et bromés qui montrent que le produit saturé est un mélange d'isomères du tétraméthylcyclohexane. Environ, 15 % des produits

sont détruits en donnant du butane comme produit saturé. Les gaz obtenus à partir des butylecyclohexanes secondaires et tertiaire, condensés dans un mélange réfrigérant donnent une grande quantité de butane normal, pour le butylecyclohexane secondaire, et une petite quantité pour le tertiaire.

70 % d'amylocyclohexane normal sont détruits en donnant du butane comme composé saturé ; en outre, on obtient un peu de méthyl et tétraméthylecyclohexane.

50 à 55 % seulement d'isoamylocyclohexane sont détruits en donnant du butane, à partir duquel on isole le butane normal. La portion liquide donnait du méthyl-, tétraméthyl- et pentaméthylecyclohexane. La constitution de ce dernier n'a pas été prouvée, mais ses constantes physiques, son poids moléculaire et sa composition centésimale ainsi que le fait du chlorure d'aluminium de ne pas réagir, permettent d'assurer que c'est le composé pentaméthylé.

Le diéthylecyclohexane donne 80 % de tétraméthylecyclohexane et un peu de butane.

Les trois composés aliphatiques, octane, décane et heptadécane normaux donnent des résultats parallèles, c'est-à-dire que, dans chaque cas, quatre carbones étaient coupés à l'extrémité de la chaîne et donnaient du butane et un résidu non saturé. A partir du volume de gaz formé et de la quantité de matière non transformée, on a calculé que dans le cas du décane et de l'heptadécane, la chaîne se coupait à chaque extrémité (tableau II).

Le diisobutyle et le diisoamyle ne donnent pas des produits aussi définis. Les analyses du gaz formé montrent qu'il est composé en grande partie de butane, et si l'on fait passer ce gaz dans un mélange réfrigérant on en condense une grande partie en un liquide bouillant presque entièrement entre $+1^{\circ}$ et $+4^{\circ}$ et qui est certainement du butane normal. Il y avait aussi d'autres fractions bouillant à une température plus élevée, l'une entre $+9^{\circ}$ et $+11^{\circ}$ et qui

était vraisemblablement du tétraméthylméthane (p. e. 9°) ou du cyclobutane (p. e. 11°), l'autre petite fraction restant liquide à la température ordinaire était composée probablement d'hydrocarbures saturés à faible point d'ébullition. De la portion liquide de la réaction on ne peut pas obtenir une fraction saturée bouillant à température constante. Il n'est pas douteux que la série des hydrocarbures saturés obtenus, soit identique à celle obtenue par Aschan ou Engler et Rontala, à partir de l'amylène.

Avant la discussion théorique des résultats précédents, il serait bon d'expliquer les tableaux I et II et de comparer le premier avec les tableaux donnés dans l'historique.

On observe, dans le tableau I (p. 20), comme K.-V. Anwers (1) que la densité et la réfraction moléculaire augmentent en général par l'introduction de groupements méthyliques dans les composés cycliques et que le point d'ébullition s'abaisse quand la molécule devient plus condensée; par exemple le butylcyclohexane normal bout à 179–181° tandis que le tertibutylcyclohexane bout à 167–169°. Quand on forme un composé méthylé par l'action de AlCl_3 , non seulement le point d'ébullition est abaissé de 5 à 20°, mais la densité et l'indice de réfraction diminuent également d'une façon appréciable.

Si on examine maintenant les trois tableaux du chapitre « historique », on observe que les différentes fractions de 100 à 190° des produits obtenus par l'action de AlCl_3 sur l'amylène, l'essence de térébenthine, et le pétrole de Bakou, sont identiques, à l'exception des produits de l'amylène, aux diméthyl-, triméthyl-, tétraméthyl- et pentaméthylcyclohexanes dans le tableau I.

(1) *Lieb. Ann.*, 1913, 410, 187–336.

Par exemple, pour une fraction des divers produits on a :

Composé transformé	Fractions	D	n_D	Formule supposée
Amylène	136-140°	150,7276	161,4065	C ⁹ H ²⁰
Essence de térébenthine	132-137°	150,7770	201,42705	C ⁹ H ¹⁸
Pétrole	140-145°	200,7794	201,4321	C ⁹ H ¹⁸
Triméthylecyclohexane	138-140°	110,7834	111,4327	C ⁹ H ¹⁸

Si l'on considère les conditions différentes sous lesquelles les expériences précédentes ont été faites, il n'est pas douteux que les trois dernières fractions de ce tableau contiennent une grande partie du même produit.

D'après le présent travail, il est difficile d'expliquer comment une chaîne courte aliphatique d'un hydrocarbure peut exister en présence de AlCl³, particulièrement dans le cas de l'hydrocarbure obtenu à partir de l'isoamylène. Il n'est pas douteux que ceci existe, mais il est impossible, à présent, de dire dans quelle forme de chaîne ou de ramification on le trouve.

Sur la page de gauche on trouve la liste des hydrocarbures préparés et sur celle de droite, les produits saturés résultant de l'action de AlCl³.

Dans le tableau II on donne la liste des hydrocarbures qui ont été coupés par le chlorure d'aluminium, le pourcentage de AlCl³ utilisé dans chaque cas, le nombre de litres de gaz produit par une molécule d'hydrocarbure original et le poids de ce gaz. Ensuite le pourcentage calculé d'après le gaz dégagé de la molécule détruite lorsqu'il y a une coupure seulement, ainsi que le pourcentage du liquide saturé retrouvé.

On observe que la somme des pourcentages en liquide détruit et retrouvé est de 10 à 15 %, inférieure à 100, mais dans la plupart des cas, où on utilise une petite quantité

de liquide, les pertes dans la manipulation suffisent pour expliquer ce déficit. Dans les cas du décane, de l'heptacane et du diisoamyle, le pourcentage de matière détruite calculé d'après le gaz dégagé et additionné au pourcentage de produit récupéré est supérieure à 100 ; aussi est-on amené à considérer ici, que la coupure s'effectue aux deux extrémités de la chaîne ; ces pourcentages sont indiqués entre parenthèses.

En discutant d'abord l'action du AlCl_3 sur les hydrocarbures inférieures dérivés du cyclohexane, on observe que la réaction est entièrement monomoléculaire ; ainsi dans les cas de l'éthyl- du propyl- et du butylcyclohexane la réaction principale donne respectivement du di-, du tri- et du tétraméthylcyclohexanes ; on obtient, pour chaque composé, une fraction saturée qui ne donne pas, comme dans le cas des dérivés benzéniques, un mélange de composés mono-, di- et triméthylés ; le tétraméthylcyclohexane, par exemple, ne se coupe pas en donnant des groupements méthylés inférieurs comme dans le cas du durène, qui donne le mésitylène, le xylène, etc...

L'éthylcyclohexane est, rapidement, et à température assez basse, transformé presque entièrement en diméthylcyclohexane. Un faible pourcentage seulement du composé original est utilisé dans une réaction secondaire donnant de l'éthane et vraisemblablement du tétrahydrobenzène qui, étant un produit non saturé, réagit sur AlCl_3 . On obtient ainsi des produits non saturés qui, lavés et séchés, bouillent à une température mal définie, bien que supérieure à la température d'ébullition du composé saturé. Avec l'éthylcyclohexane, cette réaction secondaire peut être un peu augmentée en faisant varier le pourcentage de AlCl_3 de 5 à 100 %.

TABLEAU I

	Composés	p. e.	D ₄ ¹¹	n _D ¹¹
1	Cyclohexane	78,5- 79,5°	0,7875,,	1,4371
2	Méthylcyclohexane	98 -100°	0,7791	1,4291
3	Éthylcyclohexane	128,5-130°	0,7972	1,4373
4	Propylcyclohexane n.	153 -154°	0,8025	1,4449
5	Propylcyclohexane iso	151 -153°	0,8090	1,4444
6	Butylcyclohexane n.	176,5-178,5°	0,8078	1,4449
7	Butylcyclohexane sec.	172- 174,5°	0,8156	1,4487
8	Butylcyclohexane ter.	167 -169°	0,8205	1,4538
9	Amylcyclohexane n.	194,5-198°	0,8160	1,4466
10	Amylcyclohexane iso,	190 -194°	0,8136	1,4477
11				
12	Octane n.	123,5-125,5°	0,7155	1,4027
13	Decane n.	171 -174°	0,7435	1,4189
14	Heptadecane n. p. f.	18,5- 19°	²⁰ 0,7763	²⁰ 1,4335
15	Diisobutyle	106 -108,5°	0,7197	1,3996
16	Diisoamyle	157 -159°	0,7354	1,4134
17				
18				
19				
20				
21	O-diméthylcyclohexane	123 -125°	0,7929	1,4347
22	M-diméthylcyclohexane	119 -120°	0,7812	1,4298
23	P-diméthylcyclohexane	119,5-120,5°	0,7819	1,4299
24	M-Diéthylcyclohexane	169 -173°	0,8118	1,4449

TABLEAU I

Produits obtenus	p. e.	D ₄ ¹¹	n _D ¹¹	
Cyclohexane	79 -80°	0,7882	1,4377	1
Méthylcyclohexane	97 -99°	0,7769	1,4260	2
M-diméthylcyclohexane	117 -119°	0,7769	1,4293	3
Triméthyl 1-3-5 cyclohexane	137,5-140,5°	0,7846	1,4328	4
Triméthyl 1-3-5 cyclohexane	138 -140°	0,7834	1,4327	5
Tétraméthylcyclohexane	160 -165°	0,7969	1,4390	6
Tétraméthylcyclohexane	160 -165°	0,7970	1,4394	7
Tétraméthylcyclohexane	160 -165°	0,8041	1,4429	8
Méthylcyclohexane	99 -102°	0,7749	1,4291	9
Tétraméthylcyclohexane	160 -170°	0,7953	1,4378	10
Pentaméthylcyclohexane	180 -185°	0,8081	1,4455	11
Octane n.	123 -124°	0,7115	1,4017	12
Décane n.	169 -171°	0,7377	1,4160	13
Heptadécane n. p. f.	18,5 -19°	²⁰ 0,7746	²⁰ 1,4347	14
	70 -180°	—	—	15
	50 -100°	0,6677	1,3799	16
	100 -154°	0,7289	1,4100	17
Diisoamyle	155 -159°	0,7370	1,4149	18
	160 -185°	0,7431	1,4184	19
C ₁₂ H ₂₆ — C ₁₃ H ₂₈	215 -225°	0,7718	1,4316	20
M-diméthylcyclohexane.	117,5-119,5°	0,7774	1,4278	21
M-diméthylcyclohexane	118,5-120°	0,7783	1,4284	22
M-diméthylcyclohexane	118 -120°	0,7775	1,4281	23
Tétraméthylcyclohexane	160 -165°	0,7969	1,4393	24

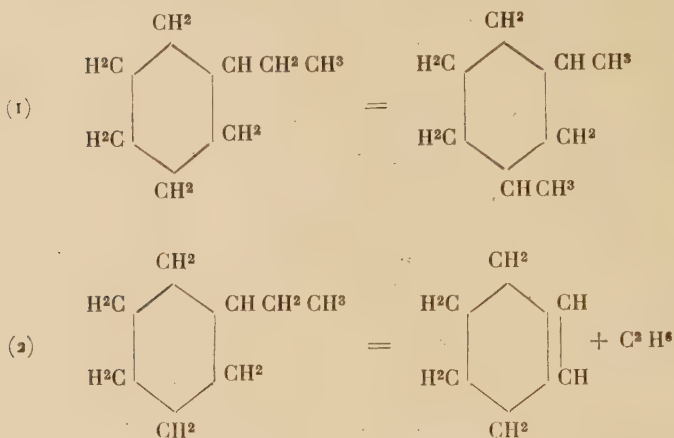
TABLEAU II

	Composés	AlCl ₃ employé %	Gaz obtenu	Volume de gaz dégagé pour 1 molécule
1	Éthylcyclohexane	5	Éthane	0,20 l.
2	Éthylcyclohexane	30	Éthane	0,5 —
3	Éthylcyclohexane	100	Éthane	0,5 —
4	Propylcyclohexane n.	50	Propane	1,00—
5	Propylcyclohexane iso.	30	Propane	1,00—
6	Butylcyclohexane n.	30	Butane	3,2 —
7	Butylcyclohexane sec.	25	Butane	3,2 —
8	Butylcyclohexane ter.	28	Butane	2,8 —
9	Butylcyclohexane ter.	100	Butane	10,2 —
10	Amylcyclohexane n.	33	Butane	15,4 —
11	Amylcyclohexane iso.	25	Butane	9,2 —
12	Octane n.	30	Butane	13,7 —
13	Décane n.	34	Butane	15,2 —
14	Heptadécane	20	Butane	18,0 —
15	Diisobutyl	28	Butane	16,3 —
16	Diisoamyle	20	Butane	9,5 —
17	Diisoamyle	40	Butane	17,0 —
18	Diisoamyle	60	Butane	24,0 —
19	Produit de diisoamyle C ¹² H ²⁶ -C ¹³ H ²⁸	30	Butane	11,8 —
20	Diéthyl-cyclohexane	30	Butane	2,8 —
21	Butylbenzène sec.	25	Butane	7,9 —

TABLEAU II

Poids du gaz dégagé pour 1 molécule	Produit % détruit calculé d'après le gaz	Produit saturé retrouvé %	
0,27	0,9	95	1
0,68	2,3	90	2
0,68	2,3	90	3
2,0	4,8	80-85	4
2,0	4,8	88-90	5
8,4	14,5	85	6
8,4	14,5	85	7
7,4	13,0	85-88	8
26,8	46,3	50-55	9
40,6	70,0	20-30	10
24,3	42,0	50-55	11
36,1	62,0	30-35	12
40,0	69,0 (34,5)	55-60	13
47,5	82,0 (41,0)	50-55	14
43,0	74,0	10-15	15
25,2	43,0 (21,5)	70	16
45,0	81,0 (40,5)	50	17
63,7	110,0 (55,0)	20-30	18
31,0	53,5 (26,7)	50	19
7,4	12,8	80	20
20,9	36,0	—	21

Les deux réactions sont les suivantes :



Ces deux réactions se font en proportions variées et avec certaines modifications mais ce sont les deux seules réactions se faisant, entre le AlCl^3 et les hydrocarbures saturés étudiés.

Dans la seconde réaction, l'hydrogène utilisé pour former de l'éthane doit provenir du noyau saturé; la réaction inverse ne s'est jamais produite, c'est-à-dire que l'hydrogène n'a jamais été pris sur un radical aliphatique pour former du cyclohexane. Celui-ci n'a jamais été rencontré, même quand 12 à 15 % de la molécule ont été détruits comme dans le cas des butylcyclohexanes. Il n'est pas douteux que la seconde réaction puisse être continuée jusqu'à ce que tout le AlCl^3 ait été utilisé, excepté pour les réactions plus rapides des cyclohexanes méthylés qui sont presque inattaqués par le AlCl^3 . Bien qu'on n'ait pas essayé d'isoler les composés chloro-aluminiques, il n'est douteux qu'ils existent quand la réaction (2) devient importante; par exemple dans le cas de l'amylecyclohexane, la couche inférieure du ballon est un liquide homogène, mobile et brun, plus lourd que l'eau avec laquelle il réagit violemment après

quelques instants de contact, en donnant un liquide montant à la surface et qui est non saturé. Dans ce cas, si on augmente la quantité de AlCl_3 , le volume du gaz formé augmente la quantité de AlCl_3 , jusqu'à la complète destruction du composé, excepté dans le cas où ce composé est changé en une forme plus stable comme avec les composés cycliques.

Pictet et Lerezynska (1), pensaient que cette seconde réaction était la réaction principale du cracking des pétroles mais nos résultats ont montré qu'une chaîne droite se coupe plus facilement que la chaîne latérale d'un noyau saturé.

Ces deux réactions se font avec les deux dérivés propylés et les trois butylés ; mais la proportion de la seconde réaction augmente avec la grosseur de la chaîne. Cette réaction est indépendante des groupements, c'est-à-dire que les butylcyclohexanes primaires, secondaires et tertiaires donnent pratiquement le même pourcentage des deux réactions. Si on admet la théorie des affinités variables de H. Meerwein (2) et de A. Orékhoff (3) qui est basée en partie sur la diminution régulière de stabilité des radicaux primaires aux radicaux tertiaires, il est nécessaire d'expliquer ces résultats d'une autre manière.

On observe que la molécule des composés non attaqués par le AlCl_3 est plus compacte que celle des composés attaqués par ce dernier ; c'est ainsi que le tétraméthylcyclohexane est inattaqué par le AlCl_3 , tandis que le butylcyclohexane l'est. Si on admet que cette résistance est due, ici, à la répulsion du AlCl_3 par les atomes d'hydrogène, on voit que le tertiobutylcyclohexane est plus protégé de cette manière que les composés normaux. La liaison entre les chaînes latérales et le noyau est peut-être moins solide, mais

(1) *Loc. cit.*

(2) *Lieb. Ann.*, 1919, 419, 121-173.

(3) *Rev. gé. sc.*, 1923, 264 et 292).

grâce à la protection de l'hydrogène la coupure n'est pas plus rapide que dans les composés normaux. On peut ainsi expliquer pourquoi un noyau saturé d'un hydrocarbure est plus stable qu'une chaîne normale parce que l'hydrogène étant extérieur au noyau, protège la liaison entre les atomes de carbone. Cette question sera d'ailleurs discutée plus loin en détail, lorsqu'on parlera des hydrocarbures aliphatiques.

On trouve que les para- et orthodiméthylcyclohexanes se changent en dérivés méta et que l'éthyl et les deux propylcyclohexanes donnent respectivement le métadiméthyl et triméthyl-1-3-5 cyclohexanes. On peut expliquer ces transpositions préférencielles en appliquant au noyau la théorie des affinités variables de Meerwein et Orékhoff (1). Ces auteurs, en étudiant la transposition pinacolique ont indiqué que la différence de force entre la première et la seconde liaison était plus grande que dans la suite de la chaîne et que l'affinité variable était de moins en moins marquée avec la longueur de la chaîne. On peut indiquer la variation d'affinité de la façon suivante :



La liaison plus épaisse indique une union plus forte et la liaison légère représente une union faible.

Le carbone de l'extrémité de la chaîne n'étant lié que d'un seul côté possède, pour le second carbone, une très forte affinité qui laisse celui-ci faible. Le troisième carbone faiblement attaché au second, échange, au contraire, une forte affinité avec le quatrième, etc. Cela signifie que le premier et le troisième carbone ont une plus grande affinité pour certains radicaux et une plus grande difficulté à s'en séparer que le deuxième et le quatrième carbone.

En appliquant cette théorie aux noyaux saturés, on peut

(1) *Loc. cit.*

voir que les carbones formant le cyclohexane, par exemple, doivent être de valeur égale et il n'y a pas lieu de supposer, en effet, que l'affinité est variable dans ce cas. Mais, comme les auteurs précédents ont montré que le radical phényl C^6H^5 - a une affinité pour les autres radicaux plus forte même que le radical méthyl CH^3 -, on peut donc supposer que le radical hexyl C^6H^{11} - est également fort ; dans ce cas, l'affinité dans le noyau serait variable d'où il résulterait que les deux positions ortho et la position para seraient faibles, tandis que les positions méta seraient fortes.

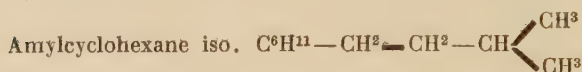
Si l'on introduit un groupement méthylique sur le premier carbone, on voit que les deux carbones en méta exerceraient une attraction plus forte pour les radicaux méthyl que les carbones en ortho ou para et c'est ce qui a été observé.

Il est nécessaire de supposer que l'affinité variable n'est pas très marquée mais lorsqu'un radical introduit a à choisir un atome de carbone, il se porte sur celui qui a la plus grande affinité pour lui. On ne peut pas expliquer autrement la formation de tétraméthylcyclohexane à partir des trois butylcyclohexanes.

Tandis que tous les travaux discutés dans cette thèse sont en accord avec la théorie de l'affinité variable appliquée aux chaînes normales, on a montré que la faiblesse est progressive avec la longueur de la chaîne jusqu'à 5 carbones ; c'est-à-dire que le chlorure d'aluminium ne peut pas couper la chaîne entre le second et le troisième carbone, mais le peut facilement entre le quatrième et le cinquième carbone, tandis qu'entre le cinquième et le sixième la chaîne est stable. Par exemple, le décane normal se coupe en donnant du butane et pas de pentane ; une autre épreuve de cela est qu'il y a une très faible différence entre la quantité de gaz produit à partir de l'éthyl et des propylcyclohexanes. Le butylcyclohexane produit plus de gaz que les précédents, quoique, grâce à la forte affinité du radical hexyl C^6H^{11} ,

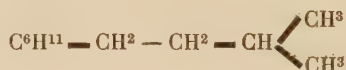
il ne donne pas autant de butane que l'amylocyclohexane normal.

Avec les deux amylocyclohexanes, nous avons une réaction se rapprochant de celle obtenue avec les hydrocarbures aliphatiques. La théorie de l'affinité variable explique très bien pourquoi on a plus de composé normal détruit, que de composé iso. Les deux formules suivantes montrent que la liaison faible est extranucléaire dans le composé normal, et nucléaire dans le composé iso :



Dans le premier cas, non seulement la quatrième liaison de la fin de la chaîne est faible, mais le radical méthylecyclohexane $\text{C}^6\text{H}^{11}-\text{CH}^2$ — est faible aussi comme le radical benzyl.

Dans le second cas, la forte affinité du radical hexyl a tendance à affaiblir la liaison entre le troisième et le quatrième carbone de l'extrémité de la chaîne, si bien que les liaisons se disposent de la façon suivante :



Ceci expliquerait comment on obtient du butane et non pas du pentane ou propane, à partir de l'isoamylocyclohexane.

Non seulement le pourcentage en composé détruit montre que le dérivé normal est plus instable, mais le noir de platine produit aussi une coupure sur le quatrième carbone en donnant du méthylecyclohexane et probablement du butane, pendant l'hydrogénation, ce qui n'a été observé que sur ce seul hydrocarbure aromatique.

Une explication de la coupure de l'isoamylocyclohexane

en butane normal par AlCl_3 sera donnée plus loin à propos du diisobutyle qui donne le même gaz.

Ces deux hydrocarbures donnent un peu de méthylcyclohexane et de tétraméthylcyclohexane, mais le composé iso seulement donne une fraction correspondant au pentaméthylcyclohexane parce que le composé étant plus stable les groupements méthyl ont plus de chance de se fixer sur le noyau. La production de tétraméthylcyclohexane est plus difficile à expliquer ; elle est peut-être due à la coupure effectuée différemment sur deux molécules : dans l'une, entre le noyau et le premier carbone de la chaîne, dans la deuxième entre le premier et le second carbone, les chaînes ainsi coupées se portant respectivement sur l'autre molécule. La transposition de la chaîne à quatre carbones donne le tétraméthylcyclohexane, tandis que l'autre se coupe en donnant le butane et les composés non saturés. On peut aussi admettre que le composé cyclique agit comme le pentylméthylbenzène qui est instable avec certains réactifs, en donnant du tétra et de l'hexaméthylbenzène, mais il n'a pas été possible d'isoler d'hexaméthylcyclohexane.

Comme on peut le prévoir, à partir des butylcyclohexanes, le diéthylcyclohexane donne en grande partie du tétraméthylcyclohexane. En outre, il donne du butane comme seconde réaction. C'est le premier exemple de la réunion de deux radicaux pour donner un hydrocarbure saturée, parce que le butane doit être formé par soudure des deux radicaux éthyl.

L'octane, le décane et l'heptadécane normaux donnent du butane comme gaz, des produits non saturés, et de l'hydrocarbure non changé. Les deux derniers se coupent aux deux extrémités. On comprend facilement, dans le cas de l'octane normal, que la chaîne du butène qui reste attachée au chlorure d'aluminium, reste intacte après la première coupure, parce que la seule liaison faible se trouve entre le second et le troisième carbones et on a montré que celle-ci

était faiblement attaquée par l'action du chlorure d'aluminium. Le décane normal est naturellement coupé aux deux liaisons faibles qui sont entre le quatrième et le cinquième carbone de chaque extrémité, comme le montre la formule suivante :



Avec l'heptadécane, il faut expliquer pourquoi la chaîne ne se coupe pas à la sixième ou huitième liaison en donnant divers hydrocarbures saturés au lieu du butane. On sait que dans l'espace une chaîne normale n'est pas droite et que le cinquième carbone se rapproche du premier. Si on considère une longue chaîne, elle sera en forme de spirale, et l'hydrogène, placé à l'extérieur de celle-ci, comme dans les composés cycliques, protégera la coupure de la chaîne dans l'intervalle compris entre le quatrième carbone de chaque extrémité. La seule liaison faible qui reste exposée est donc le quatrième à chaque extrémité de la chaîne.

On ne trouve dans la littérature que deux références sur une réaction de ce genre ; l'une de Spencer et Wallace (1) qui indique que le bromure d'isoamyle traité par le AlCl_3 donne du butane et du méthane ; l'autre de Brooks et J.-W. Humphrey (2) qui furent surpris de trouver que la paraffine commerciale réagit pour moins de 5 %, avec 7 % de AlCl_3 sous les meilleures conditions du cracking.

Un autre argument en faveur d'une théorie de cette nature est que les chaînes portant des groupements secondaires, ne donnent pas un produit de réaction aussi bien défini. Il est, en effet, impossible de supposer une structure en spirale avec une telle chaîne. Celle-ci a donc des carbones moins protégés et le AlCl_3 peut la couper beaucoup plus facilement.

Le diisobutyle réagit à froid avec le AlCl_3 en donnant

(1) *Journ. Chem. soc.*, 1908, 93, 1827.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, 393, 400.

surtout du butane dont une grande proportion est du butane normal, et une série d'hydrocarbures saturés bouillant de 70 à 180° ; le diisoamyle, qui ne réagit pas à froid, donne les mêmes résultats, mais on a une plus grande série de produits liquides dont les constantes physiques indiquent en grand nombre d'hydrocarbures aliphatiques, passant de 50° jusqu'au dessus de 285°.

On a montré que dans les composés cycliques saturés, les groupements méthyl se transposent très facilement sur le noyau. On a vu aussi que les deux radicaux éthyl du diéthylcyclohexane se réunissent après coupure pour donner du butane. Le résultat obtenu sur les isomères aliphatiques, permet de supposer que, dans cette série, la même transposition se fait, qu'elle n'est pas seulement monomoléculaire mais intramoléculaire. La différence entre les composés cycliques et aliphatiques est probablement due à la plus grande affinité du noyau cyclique pour les groupements méthyl.

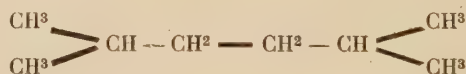
Il est naturellement possible que la formation des hydrocarbures contenant plus de groupements méthyl que les composés originaux, soit due à la condensation des portions non saturées des hydrocarbures après coupure, mais cela est peu probable car on n'a pas trouvé les produits correspondants dans l'action du chlorure d'aluminium sur les chaînes normales et cycliques.

Il est plus logique de dire que la formation des hydrocarbures aliphatiques supérieurs et inférieurs à partir du diisobutyle et du diisoamyle, est due, en grande partie, à la transposition de quelques groupements d'une molécule à l'autre. On obtient alors des isomères de l'hexane, de l'heptane et de l'octane d'une part, et, d'autre part, des isomères du dodécane, tridécane, etc., ces derniers hydrocarbures ayant pris une constitution telle qu'ils constituent des édifices plus stables que le composé original. C'est ainsi, qu'à partir du diisoamyle, on obtient un mélange composé de $C^{12}H^{26}$ et $C^{13}H^{28}$ résistant mieux à l'action du $AlCl^3$.

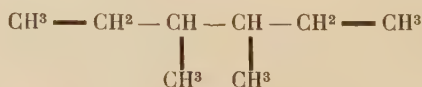
Un autre point en faveur de la théorie de la migration est que le changement est aussi rapide, sinon plus, lorsqu'on utilise une petite quantité de AlCl_3 tandis qu'on a montré que la coupure d'une chaîne dépendait de la quantité de AlCl_3 employée (tableau II).

Nous allons essayer d'expliquer la présence de butane normal dans les gaz obtenus avec les composés suivants. Le gaz comprend en butane : 60 % dans le cas du diisobutyle, 20 à 30 % dans le cas du diisoamyle, 30 à 40 % pour l'isoamylcyclohexane, et 5 à 10 % pour le tertiobutylcyclohexane. Dans chaque cas, excepté pour le diisoamyle, il est nécessaire d'admettre la transposition du groupe méthyl avant que la chaîne ne soit coupée, et comme le diisoamyle donne environ deux molécules de butane pour un molécule de produit original, il est probable qu'il donne, lui aussi, une transposition.

La formule du diisobutyle mettant en évidence les liaisons variables est la suivante :



Si cette molécule était coupée aux liaisons faibles, on obtiendrait soit du propane, soit de l'isopentane comme produit saturé ; or, on n'a jamais trouvé de propane et l'isopentane n'existait seulement qu'en faible quantité. Supposons une transposition, comme dans le cas des composés cycliques, d'un carbone à affinité faible, à un autre à forte affinité, et, en même temps condensation de la molécule. Le diisobutyle prendrait alors facilement la forme suivante :



La liaison entre les deux groupements secondaires de-

donnait une série de composés aliphatiques et cycliques. On a émis l'hypothèse que le cracking des pétroles russes était dû à une coupure entre la chaîne aliphatique et le noyau cyclique, qui donnait un hydrocarbure saturé et un résidu cyclique non saturé. (1) Mais d'après ce travail, il est plus logique de supposer que le cracking est dû à une transposition de certains radicaux plutôt qu'à une coupure des chaînes. Ci-dessous sont brièvement exposées les raisons en faveur de ce point de vue.

1. Ce travail a montré que les chaînes aliphatiques normales jusqu'à $C^{17}H^{36}$ et les composés cycliques à chaîne latérale jusqu'à C^6H^{11} C^5H^{11} ne donnent pas les fractions correspondant au pétrole léger. On n'a trouvé ces fractions que dans les composés contenant des groupements secondaires, comme le diisobutyle et le diisoamyle.

2. On a montré que la coupure d'une chaîne donnant des hydrocarbures saturés et non saturés, dépendait de la quantité de $AlCl^3$ employée, tandis que la transposition d'un radical s'effectue aussi bien avec 5 à 10 % de $AlCl^3$ qu'avec 100 %, et, comme, dans le cracking des pétroles on emploie 10 à 15 % de $AlCl^3$, il est vraisemblable qu'on a parallélisme entre ces deux réactions.

3. Même lorsqu'il y a des hydrocarbures non saturés présents dans le pétrole, le cracking est probablement dû à une transposition des radicaux plutôt qu'à une polymérisation du résidu non saturé. Par exemple, O. Aschan (2) trouvait du diisopropyle comme produit saturé dans le traitement de l'amylène par le $AlCl^3$; c'est probablement dû à l'union de deux radicaux isopropyls de deux molécules différents.

(1) PICTET et LEREZYNSKA, *loc. cit.*

(2) *Loc. cit.*

CHAPITRE, II

PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES

Dans la préparation des hydrocarbures saturés initiaux, les bromures employés ont été achetés lorsque c'était possible, ou préparés au laboratoire.

Les hydrocarbures cycliques à chaîne normale ont été faits par la méthode de Würtz et Fittig. Ceux possédant un groupement secondaire attaché au noyau ont été préparés par la méthode de Friedel et Crafts. Ces hydrocarbures aromatiques ont été hydrogénés sur le noir de platine à la température ordinaire.

Les hydrocarbures aliphatiques ont été préparés par traitement des bromures d'alcoyls avec le sodium suivant la méthode de Würtz, à l'exception de l'heptadecane que l'on a obtenu à partir de l'acide stéarique.

Ces hydrocarbures, après vérification de leurs constantes physiques, ont été traités par le chlorure d'aluminium.

PRODUITS BROMÉS

L'acide bromhydrique a été préparé par la méthode de Bodroux (1) en faisant passer du gaz sulfureux dans un flacon refroidi par de l'eau et contenant trois parties en

(1) *C. R.*, 1915, 160, 206.

poids de brome et quatre parties d'eau. La coloration du brome est presque entièrement disparue à la fin de la réaction.

Les meilleurs résultats de bromuration sont obtenus en employant un tiers de HBr en excès sur la quantité théorique. L'alcool à bromer est additionné de la solution d'acide bromhydrique et placé dans un ballon surmonté d'une colonne. On chauffe la solution avec une petite flamme ; la réaction se déclare bientôt et l'hydrocarbure bromé monte à la surface. On continue le chauffage environ une heure à une heure et demie. La solution est ensuite distillée en employant une colonne Vigreux de cinquante centimètres de hauteur. Le bromure est entraîné avec l'eau neutralisé avec du bicarbonate de soude, puis séché sur CaCl_2 et distillé.

On a effectué la préparation des bromures suivants :

	p. e.	Rendements
Bromure de propyle	56- 63°	45 %
Bromure de butyle normal	99-101°	90 %
Bromure d'isobutyle	91- 93°	55 %
Bromocyclohexane	56- 58° (sous 17 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$)	83 %
Bromure d'amyle normal	127-129°	75-80 %

Dans le cas du bromure d'isobutyle le rendement est faible par suite de la formation d'environ 30 % de bromure de tertiobutyle avec un peu de produits non saturés.

DERIVÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

A l'exception de l'éthylbenzène et des trois xylènes achetés à la Maison Poulenc Frères, Paris, tous les hydrocarbures aromatiques ont été préparés au laboratoire, soit par la méthode de Friedel et Crafts, soit par la méthode de Würtz et Fittig, pour l'introduction de chaînes latérales.

Comme ces expériences ont été répétées très souvent, il a été possible d'étudier les procédés recommandés par les différents auteurs. On a obtenu les rendements indiqués avec une variation de 10 à 20 %.

1) *Composés préparés par la méthode de Würtz et Fittig.*

Le procédé suivant a été utilisé dans tous les cas. On place dans un ballon le sodium théorique finement coupé, et 2 à 4 gr. d'excès, on le recouvre avec 30 à 50 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ de benzène et fait tomber d'un seul coup le mélange d'un dérivé, à une demie à une molécule, d'hydrocarbure aromatique halogéné et d'hydrocarbure aliphatique halogéné. Le ballon communique avec un réfrigérant à reflux et on règle la vitesse de la réaction en refroidissant au début avec de l'eau froide et en achevant par un chauffage de six à huit heures au bain-marie. On ajoute de l'alcool pour détruire le sodium en excès, puis de l'eau ; on décante et distille après lavage.

PROPYLBENZÈNE NORMAL p. e. 156-157°

Deux échantillons de cet hydrocarbure ont été préparés, l'un en utilisant une demie molécule (56 gr.) de chlorobenzène, et une demie molécule (60 gr.) de bromure de propyle qui donne un rendement de 16 % ; l'autre en employant deux tiers de molécule (100 gr.) de bromobenzène et deux tiers de molécule (80 gr.) de bromure de propyle qui donne un rendement de 30 %.

BUTYLBENZÈNE NORMAL p. e. 179-181°

En utilisant une demi-molécule (56 gr.) de chlorobenzène et une demi-molécule (67 gr.) de bromure de butyle, on obtient 25 % de rendement, mais il se forme beaucoup

de diphényle. En employant deux tiers de molécule (100 gr.) de bromobenzène et deux tiers de molécule (90 gr.) de bromure de butyle le rendement est meilleur et atteint 30 à 32 %.

AMYL BENZÈNE NORMAL p. e. 194-197°

En utilisant deux tiers de molécule (114 gr.) de bromure de benzyle et un excès (100 gr.) de bromure de butyle, on obtient un rendement de 20 %

ISOAMYL BENZÈNE p. e. 190-194°

Ce composé est préparé à partir de deux tiers de molécule (100 gr.) de bromobenzène et deux tiers de molécule (100 gr.) de bromure d'isoamyle commercial. Le rendement est 16 à 18 %.

2) Composés préparés par la méthode de Friedel et Crafts.

A l'exception du tertiobutylbenzène la réaction a été conduite de la manière suivante :

Le dérivé bromé est mélangé avec un excès déterminé de benzène et placé dans un ballon muni d'un bouchon percé de deux trous : l'un est en communication avec un réfrigérant ascendant dont l'extrémité porte un tube pour le dégagement du gaz bromhydrique. L'autre trou porte un petit tube de verre qui sert à l'introduction du AlCl_3 finement pulvérisé en petites quantités à la fois. La solution benzénique est chauffée jusqu'à ébullition au bain-marie et l'addition du chlorure d'aluminium est prolongée jusqu'à ce qu'on n'observe plus de dégagement de gaz bromhydrique. La solution est maintenue cinq à six heures à l'ébullition, puis on ajoute de l'eau avec précaution, lave, sèche et distille l'excès de benzène, puis fractionne l'hydrocarbure aromatique.

ISOPROPYLBENZÈNE p. e. 150-152°

Deux essais de préparation de cet hydrocarbure ont été effectués. Dans le premier, on mélange 100 gr. de bromure d'isopropyle avec 400 gr. de benzène et ajoute 25 à 30 gr. de chlorure d'aluminium. Le rendement obtenu est de 40 %. Dans un deuxième essai, on mélange 100 gr. de bromure d'isopropyle avec 800 gr. de benzène et ajoute environ 10 à 12 gr. de AlCl_3 . Le rendement est de 60 %.

BUTYLBENZÈNE SECONDAIRE p. e. 170-174°

Une petite quantité seulement de ce composé a été préparée à partir de 60 gr. de bromure de butyle normal, 400 gr. de benzène et 14 gr. à 16 gr. de AlCl_3 . Rendement 60 %.

Cette réaction s'effectue par suite d'une transposition du bromure de butyle normal en bromure de butyle secondaire qui réagit sur le noyau (1).

TERTIOBUTYLBENZÈNE p. e. 167-169°

Ce composé a été préparé en traitant lentement un mélange de 300 gr. de bromure d'isobutyle et 800 gr. de benzène, par 250 gr. de AlCl_3 d'après la méthode de Schramm (2) et M. E. Gossin (3). On obtient un rendement de 30 % seulement.

La transposition s'effectue comme précédemment, du bromure d'isobutyle en bromure de tertiobutyle.

(1) GUSTAVSON, *Bull. soc. chim.*, 1878, 30, 22.

(2) *Monatshefte für Chemie*, 9, 613, par Beilstein, IV. 2. p. 30.

(3) *Bull. soc. chim.*, 1884, 41, 446.

M-DIÉTHYLBENZÈNE p. e. 176-181°

100 gr. d'éthylbenzène sont chauffés au bain-marie pendant dix heures avec 10 gr. de AlCl_3 . Il se dégage seulement une trace de gaz. La solution devient brune et présente une petite couche inférieure contenant le AlCl_3 non attaqué. La solution est lavée, séchée et distillée ; la fraction 150-185° est redistillée sur du sodium. On distille à nouveau soigneusement et recueille 18 à 20 gr. de diéthylbenzène. La réaction pourrait être continuée parce qu'il reste une grande proportion d'éthylbenzène non transformé.

HYDROCARBURES ALIPHATIQUES

OCTANE NORMAL p. e. 123,5-125°,5

Deux tiers de molécule (90 gr.) de bromure de butyle sont traités par 30 gr. de sodium en présence de 50 gr. de benzène. L'hydrocarbure résultant est difficile à séparer du benzène par distillation aussi la fraction bouillant vers 100° est-elle traitée par un mélange sulfonitrique à froid ; l'hydrocarbure non transformé, après lavage et séchage, est distillé et passe entièrement à l'exception de 1 gr. à 123,5-125°,5. Rendement 35 %.

DÉCANE NORMAL p. e. 171-174°

Il est nécessaire de préparer d'abord le bromure d'amyle normal. Pour cela on prépare l'alcool amylique normal par la méthode de Grignard par action du trioxyméthylène sur le bromure de butylmagnésium (1), rendement 45 % d'un produit bouillant à 135-138°. Le bromure (p. e. 127-129°) est obtenue facilement à partir de l'alcool par la méthode

(1) M.-H. FOURNIER, *Bull. soc. chim.*, 1906, 33, 621.

de Bodroux (1). Un tiers de molécule (50 gr.) du bromure obtenu est traité par 9 gr. de Na dans 25 gr. d'éther, et après trois distillations sur le sodium on obtient 10 gr. de décane normal. Rendement 40 %.

HEPTADÉCANE p. f. 18,5-19°

Ce composé a été préparé par la méthode de J. Mai, (2) à partir de l'acide stéarique ; on fait son sel de baryum et on le distille sous pression réduite avec du méthylate de Na. 100 gr. de stéarate de baryum sont distillés lentement avec un excès de un tiers (20 gr.) de méthylate de Na. On obtient environ 25 gr. de produit distillé brut qui, après traitement au mélange sulfonitrique pour enlever les composés non saturés, lavage et séchage, donne à la distillation 10 à 12 gr. d'une fraction passant à 270-310°. On la dissout dans un peu d'éther et la fait cristalliser dans l'alcool. On sèche les cristaux sur papier filtre et fait recristalliser à nouveau.

DIISOBUTYLE p. e. 106-108°,5

Quatre cinquièmes de molécule (108 gr.) de bromure d'isobutyle sont traités par 20 gr. de Na en solution éthérée. On obtient 25 gr. de produit bouillant à 98-108° et qui, après deux distillations sur le sodium, donnent 16 gr. de produit passant à 106-108°,5. Rendement 30 à 35 %.

DIISOAMYLE p. e. 157-159°

Un tiers de molécule (100 gr.) de bromure d'isoamyle commercial sont traités par 22 gr. de Na. Après trois distillations du produit obtenu sur le sodium, et trois fractionnements, on obtient 15 à 20 gr. d'une fraction passant à 157-159°. Rendement 35 à 40 %.

(1) *Loc. cit.*

(2) *Ber.*, 1889, 22, 2133.

ESSAI DE PRÉPARATION DE L'ORTHODIETHYLCYCLOHEXANE

On essaie de faire le diéthylbenzène avec le o-dichlorobenzène et le bromure d'éthyle en présence de sodium d'après la méthode donnée par Voswinckel (1). Cette réaction ne se déclare pas, même après un chauffage de deux jours au bain-marie et essai d'amorçage avec l'acétate et l'iodure d'éthyle.

Un autre essai fut fait à partir du dibromocyclohexane préparé à partir du tétrahydrobenzène, ce dernier produit étant préparé par la méthode de L. Brunel (2). Le tétrahydrobenzène après distillation fut traité en solution éthérée avec le brome (3) et le produit dibromé obtenu, p. e. 105-106°, ($25\frac{m}{m}$) fut traité par $C^2H^5 Br$ en présence de sodium mais la réaction ne se déclara pas, malgré un traitement analogue au précédent.

L'insuccès de la première réaction est dû, sans doute, à une impureté de l'orthodichlorobenzène, bien que le produit ait été distillé soigneusement et recueilli à 177-179°, car Voswinckel a obtenu du diéthylbenzène par cette méthode avec un rendement de 10 % seulement.

Dans le deuxième cas l'empêchement doit être dû à la position des deux atomes de brome car tous les produits employés étaient purs et secs.

On avait essayé, au début, de préparer les différents dérivés du cyclohexane à partir du bromocyclohexane et des bromure aliphatiques en présence de sodium, mais bien qu'il y ait réaction, il n'a pas été possible d'isoler les hydrocarbures correspondants.

(1) *Ber.*, 1888, 21, 3499.

(2) *Bull. soc. chim.*, 1903, 33, 270.

(3) C. FORTEY, *J. Chem. Soc.*, 1898, 948.

PRÉPARATION DES HYDROCARBURES DÉRIVÉS DU CYCLOHEXANE

HYDROGÉNATION SUR LE NICKEL RÉDUIT

Comme on ne peut utiliser avantageusement le nickel réduit pour l'hydrogénation des hydrocarbures benzéniques ayant une chaîne latérale longue, on a préparé seulement, par cette méthode, le cyclohexane et le méthylcyclohexane. Pour cela, on fait passer les vapeurs avec l'hydrogène sur de la ponce nickelée placée dans un four électrique de 40 $\frac{c}{m}$ de longueur (1).

On a obtenu un rendement de 80 à 90 % en cyclohexane après un passage du liquide, la vitesse de la réaction étant réglée à 4 à 6 gouttes de benzène par minute, tombant d'une boule à brome dans le tube à catalyse ; la vitesse du gaz est réglée à la sortie d'une à une bulle et demie par seconde. La meilleure température qu'on ait observée est 160-165°.

Le toluène donne un rendement de 60-70 % en méthylcyclohexane dans les mêmes conditions, excepté la température qui est 140-155°.

Les hydrocarbures sont purifiés par lavage avec un mélange d'un volume d'acide nitrique fumant et deux volumes d'acide sulfurique concentré. On additionne le mélange sulfonitrique à l'hydrocarbure lentement et en refroidissant sous un courant d'eau (2).

Après que la réaction a cessé et que le dégagement de chaleur est terminé on additionne d'eau avec précaution. La couche supérieure du liquide est séparée, lavée et séchée, puis distillée, elle donne l'hydrocarbure saturé pur.

(1) P. SABATIER et SENDERENS, *Bull. soc. chim.*, 1901, 25, 610.

(2) P. SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1901, 132, 210.

Un essai d'hydrogénation a été fait dans les mêmes conditions sur l'éthylbenzène et le propylbenzène normal, mais les rendements n'ont pas été satisfaisants par suite de réactions secondaires inévitables signalées par Sabatier et Senderens (1).

HYDROGÉNATION PAR LE NOIR DE PLATINE

Composés soumis à l'hydrogénation :

Éthylbenzène,
Normal propylbenzène,
Isopropylbenzène,
Normal butylbenzène,
Sec. butylbenzène,
Tertiobutylbenzène,
Normal amylbenzène,
Isoamylbenzène,
Diéthylbenzène.

Quelques hydrogénations préliminaires d'hydrocarbures dérivés du benzène ont été faites avec le noir de platine préparé par la méthode bien connue de O. Loew (2). Le produit à hydrogéner est placé dans un flacon mis sur une machine à agiter et communiquant avec un gazomètre plein d'hydrogène à la pression ordinaire.

La vitesse d'absorption de l'hydrogène varie de 200 à 300 cm³ à l'heure pour 1 gr. de noir de platine et 10 gr. de produit à hydrogéner dissous dans 20 gr. d'acide acétique cristallisable.

L'activité du noir de platine varie très peu de semaine en semaine. Les résultats sont les mêmes que ceux obtenus par O. M. Haase (3) qui a hydrogéné une grande quantité d'hydrocarbures dérivés du benzène.

(1) *C. R.*, 1901, 132, 561 et 1254.

(2) *Ber.*, 1890, 23, 289-290.

(3) *J. Pract. Chem.*, 1915, 92, 40.

La plupart des hydrogénations ont été faites, cependant, avec le noir préparé par la méthode décrite par Voorhees et R.-G. Adams (1), en adoptant les modifications de R.-J. Adams et R.-L. Shriner (2).

Le détail de la préparation de ce noir de platine est indiqué ci-dessous :

On dissout dans une capsule de porcelaine de 15 à 20 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ de diamètre, 5 gr. de chlorure de platine, préalablement purifié par précipitation avec le chlorure d'ammonium, dans 10 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ d'eau et on ajoute à la solution 40 gr. de NO_3Na bien pulvérisé ; le mélange est évaporé à sec avec une petite flamme et agité continuellement avec une spatule pour éviter les soubresauts. Lorsque le résidu est sec on augmente la température aussi rapidement que possible jusqu'à fusion du mélange qui se produit en huit à dix minutes. Dès que la fusion est complète, il se fait un dégagement abondant de vapeurs nitreuses, et bien qu'on ait agité continuellement, on perd un peu de matière par suite du dégagement gazeux.

Lorsque le dégagement de vapeurs nitreuses est terminé, le chauffage est continué avec la grande flamme du Bunsen pendant environ vingt minutes. A ce moment, la solution paraît claire, avec une suspension d'oxyde de platine brun floclé.

Après refroidissement, le nitrate est dissous par des lavages répétés avec environ 300 à 400 $\frac{\text{cm}^3}{\text{m}^3}$ d'eau. Le précipité est lavé par décantation deux ou trois fois et introduit sur un petit filtre, puis lavé jusqu'à l'élimination du nitrate, et séché sur SO_4H^2 .

Contrairement aux résultats obtenus par R. Adams et R.-L. Shriner (3), il a été impossible d'obtenir une précipitation quantitative du platine, de sorte qu'il est nécessaire

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, 1397.

(2) *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, 2171.

(3) *Loc. cit.*

d'évaporer à sec tous les liquides de filtration, légèrement bruns, et fondre à nouveau avec du NO^3Na additionné d'une petite quantité de CO^3Na^2 pour élever la température de fusion. Le précipité noir obtenu est filtré, lavé et calciné avec le papier-filtre, puis le platine est dissous dans un peu d'eau régale, filtré et le chlorure est ajouté au noir de platine moins actif, qui a été mis de côté. On dissout ensuite dans l'eau régale à 4 p. d' HCl , 1 p. NO^3H et 5 p. H^2O , évapore lentement au bain-marie presque à sec, ajoute un excès d' HCl , puis évapore complètement à sec. On obtient ainsi un chlorure prêt à être transformé en oxyde de platine.

L'activité de ce nouveau noir, employé dans les mêmes conditions que l'ancien, pour l'hydrogénation des noyaux benzéniques présente des variations inexplicables.

Par exemple dans la préparation de l'éthylcyclohexane on a employé 2 gr. d'oxyde de platine fraîchement préparé, 20 gr. d'éthylbenzène et 40 gr. d'acide acétique cristallisable ; dans un cas la vitesse d'absorption était 6 litres pour la première heure, 4 litres 5 la deuxième heure, 1 litre la troisième heure (fin). Alors que dans un autre cas, la vitesse d'absorption était 2 litres 85 pour la première heure, 2 litres 4 pour la deuxième heure, 1 litre 60 la troisième heure, 1 litre 20 la quatrième heure, etc. Même dans le dernier cas, l'absorption était quatre fois plus rapide qu'avec le noir préparé par la méthode de Loew. Il a été observé cependant que ce noir est plus sensible que le noir moins actif.

Cinq grammes seulement d'oxyde de platine ont été utilisés pour toutes les hydrogénations. L'oxyde brun devient noir en quelques minutes et dégage un peu de chaleur. Au bout d'un certain temps, il est floclé mais demeure bien actif. La variation de l'activité du catalyseur est due à un grand nombre de causes qu'il est impossible de déterminer.

Il a été observé que le noir neuf était extrêmement sensible aux poisons de l'atmosphère du laboratoire et que le catalyseur ne conservait une activité suffisante que pen-

dant huit à dix jours, dans les meilleures conditions. La vitesse d'absorption au bout de ce temps a décréu régulièrement jusqu'à 200 à 400 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ par heure. On peut cependant maintenir l'activité du catalyseur pendant toute cette durée en ajoutant de l'oxygène après le deuxième ou troisième jour ainsi que l'a suggéré Willstätter (1) afin de revivifier le catalyseur. Ceci est fait par élimination de l'hydrogène du flacon au moyen d'une trompe, introduction d'oxygène et agitation pendant cinq à dix minutes. Le noir de platine passe de l'état floculé à un état de grande division et reste en suspension pendant très longtemps. Ce noir reprend d'ailleurs un état floculé lorsqu'on introduit l'hydrogène.

Après huit à dix jours d'usage, bien que l'oxygène semble avoir le même effet physique sur le catalyseur, il n'augmente pas son activité. Mais dans ce cas, le catalyseur conserve son état de division même après introduction d'hydrogène. Cette observation montre que, quelquefois, un catalyseur floculé peut être très actif et que l'aspect physique du catalyseur n'est pas toujours une garantie de son activité.

Ci-dessous un exemple montrant la diminution régulière de l'absorption d'hydrogène pour cinq jours successifs comprenant chacun huit heures d'agitation.

16,00 litres

13,75 litres

11,45 litres

7,95 litres

6,05 litres

Un autre facteur qui peut modifier l'activité du catalyseur est la température du laboratoire. Pendant une semaine froide où la température était de 12 à 14° l'activité du nouveau catalyseur était très faible.

(1) *Ber.*, 1921, 54, 115-138.

L'absorption de l'hydrogène pouvait être facilitée en plaçant le flacon dans l'eau à 30°.

Par suite du grand nombre de facteurs influençant l'absorption de l'hydrogène par les hydrocarbures aromatiques, il est impossible de mettre en évidence la différence qui pourrait peut-être exister, entre les différents dérivés.

Quand le composé a été préparé par la méthode de Würtz, par exemple dans le cas de l'hydrocarbure, p. e. 155-157°, résultant de l'action du bromobenzène, p. e. 155°, sur le bromure de propyle, il a été extrêmement difficile de chasser les dernières traces du bromobenzène bien que le produit ait été distillé avec de la potasse alcoolique, et redistillé deux ou trois fois sur du sodium. La trace de composé bromé qui reste, retarde l'hydrogénation. La couleur de la solution devient jaune orangé quand on traite par l'oxygène, mais disparaît par réintroduction d'hydrogène.

On a trouvé la même difficulté dans l'hydrogénation de l'amylobenzène normal, p. e. 194,5-198°, préparé à partir du bromure de benzyle, p. e. 198-199°, et du bromure de butyle normal.

Aucune difficulté ne s'est présentée dans l'hydrogénation du butylbenzène normal, p. e. 178-180°, préparé à partir du bromobenzène, p. e. 155°, et du bromure de butyle.

Les difficultés d'hydrogénation de quelques corps préparés par la méthode de Würtz proviennent donc de ce que le point d'ébullition du dérivé bromé est voisin de celui du composé résultant.

Le produit de l'hydrogénation de 15 gr. de l'amylobenzène était composé de deux fractions, l'une de 1 à 1 gr. 5 passant entre 95 et 110°, tandis que le reste passant entre 194°5 et 198° était de l'amylecyclohexane. Cette expérience fut répétée avec les mêmes résultats. La fraction inférieure fut redistillée soigneusement et les trois-quarts passèrent entre 99 et 104°. Les constantes physiques étaient $D_{4}^{11} = 0,7756$, $n_D^{11} = 1,4265$, le méthylecyclohexane ayant

$D_4^{11}=0,7791$ et $n_D^{11}=1,4291$. Ceci est dû probablement à la coupure de la chaîne par le noir de platine pendant l'hydrogénation ; cependant le produit saturé traité par le noir de platine, ne se coupe pas.

CHAPITRE III

ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM SUR LES HYDROCARBURES SATURÉS. HYDROCARBURES SATURÉS CYCLIQUES

Dans toutes les expériences suivantes on a étudié l'influence des différents facteurs et choisi les conditions donnant le maximum de réactions.

On a observé que la température variant de 100 à 150°, ne produisait pas de différence appréciable dans la vitesse de la réaction, ainsi que sur la quantité des produits formés.

Le temps de chauffage varie entre six et huit heures.

Quand il se dégage un gaz, dans le cas des composés cycliques, sa formation est observée pendant les deux à trois premières heures. C'est une preuve que la réaction est complète et le chauffage n'est continué que pour être bien sûr que la totalité des produits a été transformée. La quantité de AlCl_3 utilisée varie de 25 à 30 % du poids de l'hydrocarbure. Il n'est pas douteux, ainsi qu'on le verra dans ce chapitre, qu'on puisse employer une plus petite quantité de AlCl_3 , mais il est plus prudent d'en employer un excès.

Le rendement, particulièrement pour les petites quantités de matières, est faible parce qu'on ne peut pas employer l'éther ou un autre solvant qui pourrait être difficile à séparer du produit de la réaction comme dans le cas du diisomyle.

Dans les cas où les résultats de la distillation ne sont pas donnés en détail, c'est qu'il n'y avait qu'une seule fraction saturée.

Quand il y a production de gaz, on le recueille dans un gazomètre, en note le volume et en prélève un échantillon pour l'analyse. On examine, au moyen du brome en solution aqueuse ou chloroformique, s'il y a un composé non saturé. On n'a, d'ailleurs, jamais trouvé de gaz non saturé, A l'exception du gaz résultant des composés aliphatiques normaux, l'analyse fut répétée deux ou trois fois.

Les propriétés physiques ont été déterminées pour tous les hydrocarbures avant et après traitement avec le AlCl_3 . Lorsqu'un changement était observé on soumettait le composé résultant à l'analyse.

Les indices de réfraction ont été déterminés au réfractomètre de Pulfrich et les réfractions moléculaires calculées d'après la formule de Lorenz et Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$ et les

incréments d'Eisenlohr (1).

CYCLOHEXANE

p. c. 78,5-79°5 $D_{11} = 0,7875$ $n_D^{11} = 1,4371$

Réfraction moléculaire	{	Calculée = 27,71
		Trouvée = 28,04

15 gr. de cyclohexane sont chauffés dans un autoclave de Pfoundst avec 2 gr. 5 de AlCl_3 anhydre bien pulvérisé, pendant trois heures, à 135-145°.

On constate l'absence de gaz à l'ouverture de l'autoclave : le AlCl_3 semble ne pas avoir changé de couleur et reste en dépôt au fond de l'autoclave. Le liquide était incolore et, après trois ou quatre lavages à l'eau, puis dessiccation sur

(1) *Ph. Ch.*, 1911, 75, 605.

le CaCl_2 , il fut distillé. Il passa entièrement entre $79-80^\circ$. Ses constantes physiques étaient :

$$\begin{array}{rcl} D_4^{11} = 0,7882 & n_D^{11} = 1,4377 & \\ \text{Réfraction moléculaire} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée} = 27,71 \\ \text{Trouvée} = 27,96 \end{array} \right. & \end{array}$$

MÉTHYLCYCLOHEXANE

Le toluène fut hydrogéné sur le nickel et donnait du méthylcyclohexane :

$$\begin{array}{rcl} \text{p. e. } 98-100^\circ & D_4^{11} = 0,7791 & n_D^{11} = 1,4291 \\ \text{Réfraction moléculaire} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée} = 32,33 \\ \text{Trouvée} = 32,43 \end{array} \right. & \end{array}$$

20 gr. de ce dernier produit furent chauffés en autoclave pendant trois heures, à $140-150^\circ$ avec 2 gr. de AlCl_3 finement pulvérisé. A l'ouverture de l'autoclave on ne constata qu'une très faible pression. Le liquide clair et incolore fut lavé, séché et distillé. Il possédait les constantes suivantes qui sont un peu différentes de celles du liquide initial.

$$\begin{array}{rcl} \text{p. e. } 97-99^\circ & D_4^{11} = 0,7769 & n_D^{11} = 1,4260 \\ \text{Réfraction moléculaire} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée} = 32,33 \\ \text{Trouvée} = 32,31 \end{array} \right. & \end{array}$$

L'expérience précédente fut répétée : 6 gr. de méthylcyclohexane furent mélangés avec 2 gr. de AlCl_3 dans un petit ballon. Le ballon était pourvu d'un réfrigérant à reflux incliné, qui était lui-même en communication avec un gazomètre plein d'eau de telle sorte qu'il puisse recueillir même une très petite quantité de gaz. Le bouchon du ballon est traversé par un second tube de verre qui sert au remplacement de l'air de l'appareil par le gaz carbonique. Lorsque ceci est fait, on ferme très soigneusement les bouchons afin de pouvoir obtenir un gaz aussi pur que possible, car ensuite

le gaz CO^2 est éliminé par absorption avec de la potasse dans un eudiomètre avant l'analyse de l'hydrocarbure.

Le ballon fut placé au bain d'huile et chauffé pendant sept heures à $95-100^\circ$. Il ne se forma qu'une trace de gaz. Le liquide incolore lavé, séché et distillé, possédait les mêmes propriétés physiques que le méthylcyclohexane initial.

Les appareils précédents seront utilisés pour toutes les expériences ultérieures.

DIMÉTHYLCYCLOHEXANE

Les trois diméthylcyclohexanes ont été achetés à la Maisson Poulenc Frères, Paris. Ils ont été redistillés et traités par du brome et un mélange sulfonitrique pour voir si les trois échantillons étaient purs. Comme ces hydrocarbures étaient entièrement saturés on prit leurs constantes physiques et les traita avec 30 % d' AlCl_3 anhydre. 25 gr. de matière furent utilisés pour chaque expérience. Les différents mélanges furent chauffés sept à huit heures à une température de $115-120^\circ$, puis lavés, séchés et distillés.

(a) MÉTADIMÉTHYLCYCLOHEXANE

Constantes physiques :

p. e. $119-120^\circ$	$D_4^{11}=0,7812$	$n_D^{11}=1,4298$
Réfraction moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=36,94 \\ \text{Trouvée}=37,01 \end{array} \right.$	

Les constantes physiques trouvées après traitement avec le AlCl_3 sont :

p. e. $118,5-120^\circ$	$D_4^{11}=0,7783$	$n_D^{11}=1,4284$
Réfraction moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=36,94 \\ \text{Trouvée}=37,04 \end{array} \right.$	

Analyse :

Matière = 0,7390 ; $\text{H}^2\text{O} = 0,2252$; $\text{CO}^2 = 0,5466$

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,38
C %.....	85,71	85,71

(b) PARADIMÉTHYLCYCLOHEXANE

Constantes physiques :

p. e. 119-120°,5 $D_4^{11} = 0,7819$ $n_D^{11} = 1,4299$

Réfraction moléculaire trouvée : 37,01.

Constantes physiques après traitement avec AlCl_3 :

p. e. 118-120° $D_4^{11} = 0,7775$ $n_D^{11} = 1,4281$

Réfraction moléculaire trouvée : 37,06.

Analyse :

Matière = 0,0996 ; $\text{H}^2\text{O} = 0,1304$; $\text{CO}^2 = 0,3124$

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,51
C %.....	85,71	85,53

(c) ORTHODIMÉTHYLCYCLOHEXANE

Constantes physiques :

p. e. 123-125° $D_4^{11} = 0,7929$ $n_D^{11} = 1,4347$

Réfraction moléculaire trouvée = 36,83

Constantes physiques après traitement avec AlCl_3 :

p. e. 117,5-119°5 $D_4^{11} = 0,7774$ $n_D^{11} = 1,4278$

Réfraction moléculaire trouvée = 37,03

Analyse :

Matière = 0,1348 ; $\text{H}^2\text{O} = 0,1754$; $\text{CO}^2 = 0,4222$

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,45
C %.....	85,71	85,40

Dans les trois cas précédents, une trace de gaz a été produite, brûlant avec une flamme incolore, ayant un caractère saturé et une légère odeur de pétrole. Malheureusement elle était trop faible quantité pour en faire l'analyse.

Dans le cas du métadiméthylcyclohexane le AlCl_3 paraît n'avoir pas changé, tandis que dans les cas de l'ortho et du para le AlCl_3 semble avoir pris une teinte plus sombre. Les trois solutions après lavage et séchage étaient colorées légèrement en jaune.

Dans chaque cas il ne passa que quelques gouttes avant le point d'ébullition indiqué, et il resta, d'autre part, un très faible résidu au fond du ballon. Les distillats contenaient seulement une trace de produits non saturés qui fut enlevé par lavage de la solution avec un mélange sulfonitrique.

Par suite de ce traitement, l'hydrocarbure s'était légèrement coloré en brun, mais sans dégagement de chaleur. Après agitation les solutions furent abandonnées quelques heures, puis additionnées avec précaution, d'eau. Le liquide surnageant fut décanté et lavé avec une solution de CO^3NaH , puis à l'eau, séché sur CaCl_2 et redistillé.

On ne put observer aucune différence dans les constantes physiques après ce traitement. Mais le liquide passa dans un intervalle de température plus faible. Ceci montre qu'il existait seulement des traces d'hydrocarbures non saturés.

Les produits de l'action du AlCl_3 sur l'ortho- et le para-diméthylcyclohexane déshydrogénés sur le noir de palladium (Chapitre IV), puis nitrés, ont donné le métadiméthyl-trinitrobenzène, ce qui montre que l'ortho et le para se sont transposés en méta.

ÉTHYLCYCLOHEXANE

p. e. 128,5-130°

$D_4^{11} = 0,7972$

$n_D^{11} = 1,4373$

Réfraction moléculaire

{ Calculée = 36,94.
Trouvée = 36,83

On a employé l'appareil décrit page 53, 25 gr. d'éthylcyclohexane furent chauffés avec 7 gr. 5 de AlCl_3 finement pulvérisé pendant huit heures, à 115-120°.

A environ 100° il se produisit un petit dégagement gazeux qui se continua pendant deux heures à deux heures et demie et donna 100 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ de gaz. Celui-ci fut analysé dans une éprouvette de Riban en employant 2 à 2 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 35 de gaz pour chaque expérience. Mais on ne peut éviter une petite erreur dans la lecture du volume gazeux par suite des conditions particulières dans lesquelles cette lecture est faite, après chacune des contractions, l'une sur le ménisque convexe du mercure et l'autre sur le ménisque concave de l'eau. Mais c'est seulement dans le cas du gaz obtenu avec l'éthylcyclohexane que la contraction est bien inférieure à la contraction calculée. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans l'appareil où on recueille le gaz, il y a toujours un peu d'air qui occasionne, lorsque le volume de gaz dégagé est faible, une erreur appréciable. Cependant les résultats ayant été identiques entre eux, et les contractions des autres hydrocarbures saturés étant nettement différentes, aucun doute n'est possible sur la nature du gaz analysé. Voici l'une de ces analyses :

Volume de gaz	2 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$
Volume d'oxygène	18 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 4
Contraction d'eau	3 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 6
Contraction de CO^2	3 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 1

En tenant compte de la quantité d'air qui peut être contenue dans le gaz et en faisant le rapport des contractions ainsi corrigées, on obtient un chiffre assez satisfaisant.

Calculé pour éthane		Trouvé pour 1 vol.
pour 1 vol. de gaz :		de ce gaz :
Contraction H^2O	2,5	2,47
Contraction CO^2	2,0	2,00

Les deux contractions pour le méthane sont 2 et 1, et pour le propane 3 et 3.

Le liquide fut divisé en deux couches. La couche supérieure incolore et l'inférieure légèrement colorée en brun avec beaucoup de AlCl_3 non changé. Après refroidissement la couche supérieure fut décantée dans un entonnoir à robinet et on ajouta au liquide visqueux resté dans le ballon de l'eau avec précaution.

Le AlCl_3 réagit violemment sur l'eau en donnant un liquide brun qui monte à la surface. On le mélange avec le liquide précédent, lave à fond à l'eau, sèche sur CaCl_2 et distille. On obtient les résultats suivants :

$\frac{1}{2}$ gr.	p. e. 115–117°
22 gr.	p. e. 117–119°
1 gr.	p. c. 119–124°

Environ $\frac{1}{2}$ gr. de résidu brun foncé reste dans le ballon.

La plus grosse portion fut traitée par le mélange sulfonitrique et redistillée. Presque tout passa à 118–119°5 et avait :

$D_{11} = 0,7769$	$n_D^{11} = 1,4293$			
Réfraction moléculaire	<table> <tr> <td rowspan="2">{</td> <td>Calculée = 36,94</td> </tr> <tr> <td>Trouvée = 37,19</td> </tr> </table>	{	Calculée = 36,94	Trouvée = 37,19
{	Calculée = 36,94			
	Trouvée = 37,19			

Analyse :

Matière = 0,1436 ; $\text{H}_2\text{O} = 0,1847$; $\text{CO}_2 = 0,4521$

	Calculé (pour C^nH^{2n})	Trouvé
H %.....	14,29	14,29
C %.....	85,71	85,84

Ceci prouvait que c'était du diméthylcyclohexane, et on montrera dans le quatrième chapitre que c'est le composé méta.

Il ne fut pas possible d'obtenir de fractions saturées du

petit résidu du ballon, et les produits non saturés semblent être un mélange de produits de condensation, bouillant dans un grand intervalle.

PROPYLCYCLOHEXANE NORMAL

p. e. 153-154° $D_4^{11}=0,8025$ $n_D^{11}1,4449$

Réfraction moléculaire	{	Calculée = 41,56
		Trouvée = 41,78

10 gr. de ce composé furent chauffés pendant sept heures et demie à 135-145° avec 5 gr. d'AlCl³. Quand la température atteignit environ 100° il y eut formation de gaz lequel continua à se dégager pendant deux à trois heures et donna un total de 80 à 90 $\frac{c}{m}^3$ de gaz.

On détermina le rapport entre la contraction de l'eau et la contraction de CO² qui correspondait au propane.

Volume de gaz soumis à l'analyse	2 $\frac{c}{m}^3$ 6	
Volume d'oxygène	20 $\frac{c}{m}^3$	
Contraction de H ² O	7 $\frac{c}{m}^3$ 1	
Contraction de CO ²	7 $\frac{c}{m}^3$ 3	
Calculé pour propane pour 1 vol. de gaz:		Trouvé pour 1 vol. de ce gaz:
Contraction H ² O 3,0		2,72
Contraction CO ² 3,0		2,80

Pour le méthane, le rapport des contractions est 2 et 1, et pour l'éthane 2,5 et 2.

Le liquide fut séparé en deux couches, une couche inférieure brune et visqueuse et une couche supérieure faiblement colorée en jaune. Après lavage et séchage, ainsi qu'il a été décrit précédemment, la solution légèrement brune fut distillée et elle donna les fractions suivantes :

1 gr. à 1 gr. 5	130-137°
6 gr. à 7 gr.	137-141°
1 gr. à 1 gr. 5 de résidu.	

La deuxième fraction était faiblement colorée en jaune ; cette couleur était due à la présence d'une petite quantité d'hydrocarbures non saturés parce que les deux premières fractions ont été traitées avec un mélange sulfonitrique qui a dissout un peu de produits non saturés. Le produit saturé restant a été lavé et distillé.

On a obtenu les fractions suivantes, toutes incolores :

3 à 4 gouttes	130-137°
5 à 6 gr.	137-140°5
1/2 gr.	140,5-142°

La fraction moyenne possède les constantes physiques suivantes :

$D_4^{11}=0,7846$	$n_D^{11}=1,4328$			
Réfraction moléculaire	<table> <tr> <td rowspan="2">{</td> <td>Calculée=41,56</td> </tr> <tr> <td>Trouvée=41,72</td> </tr> </table>	{	Calculée=41,56	Trouvée=41,72
{	Calculée=41,56			
	Trouvée=41,72			

Analyse :

Matière=0,1445 ;	$H^2O=0,1848$;	$CO^2=0,4545$
	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,21
C %.....	85,71	85,76

On a montré que ce produit est le 1-3-5 triméthylecyclohexane ; les moyens d'identification sont donnés au chapitre IV.

ISOPROPYLCYCLOHEXANE

p. c. 151-153°	$D_4^{11}=0,8090$	$n_D^{11}=1,4444$
Réfraction moléculaire	{ Calculée=41,56 Trouvée=41,40	

50 gr. de ce composé furent chauffés avec 15 gr. de $AlCl_3$ pendant sept heures et demie à 130-145°.

Il se forme environ $400 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ de gaz saturé qui donne les contractions suivantes correspondant au propane :

Volume du gaz analysé	$2 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$
Volume d'oxygène	$19 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$
Contraction de H^2O	$6 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$
Contraction de CO^2	$6 \frac{\text{c}}{\text{m}}^3$

Calculé pour propane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,00	2,81
Contraction CO^2 3,00	2,73

Le liquide fut traité comme à l'habitude et après lavage de la fraction 130-150°, avec un mélange sulfonitrique fut distillé et donna les fractions suivantes :

0 gr. 25	130-137°5
43 gr.	138-140°
1 à 1 gr. 5	140° et au-dessus

La fraction 138-140° a les constantes suivantes :

$D_{11} = 0,7834$	$n_D^{11} = 1,4327$
Réfraction moléculaire	{ Calculée = 41,56
	{ Trouvée = 41,78

Analyse :

Matière = 0,1279 ; H^2O = 0,1652 ; CO^2 = 0,4023 ;

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,35
C %.....	85,71	85,76

Ces constantes sont presque les mêmes que celles obtenues pour le produit du propylecyclohexane normal. On montrera que ces deux produits sont identiques (chapitre IV) au triméthyl 1-3-5 cyclohexane.

BUTYLCYCLOHEXANE NORMAL

p. e. 176,5-178°5 $D_4^{11}=0,8078$ $n_D^{11}=1,4449$

Réfraction moléculaire	{	Calculée=46,18
		Trouvée=46,13

20 gr. de ce liquide furent chauffés huit heures à 150-160° avec 6 gr. $AlCl_3$.

Le dégagement gazeux est très rapide à 100° et se continue pendant environ trois heures. Il s'est formé 450 $\frac{c}{m}^3$ environ de gaz saturé qui sont soumis à l'analyse.

Volume du gaz analysé	2 $\frac{c}{m}^3$
-----------------------	-------------------

Volume d'oxygène	21 $\frac{c}{m}^3$
------------------	--------------------

Contraction de H^2O	8 $\frac{c}{m}^3$
-----------------------	-------------------

Contraction de CO^2	9 $\frac{c}{m}^3$
-----------------------	-------------------

Calculé pour butane		Trouvé pour 1 vol.
pour 1 vol. de gaz :		de ce gaz :

Contraction H^2O	3,5	3,57
--------------------	-----	------

Contraction CO^2	4,0	3,95
--------------------	-----	------

Le liquide fut divisé en deux couches comme dans les essais précédents, mais la couche supérieure était plus brune et la couche inférieure plus abondante que dans le cas des composés du propyl.

Le liquide fut lavé, séché, et distillé. La fraction 150-170° qui formait environ 95 % de l'échantillon fut traitée par un mélange sulfonitrique et redistillée. On obtint 16-17 gr. de produit passant à 160-165°.

$D_4^{11}=0,7969$ $n_D^{11}=1,4390$

Réfraction moléculaire	{	Calculée=46,18
		Trouvée=46,22

Analyse :

Matière=0,1268 ; H^2O =0,1639 ; CO^2 =0,3980 ;

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,35
C %.....	85,71	85,59

Analyse :

Matière = 0,1048 ;	H ² O = 0,1339 ;	CO ² = 0,3295 ;
	Calculé	Trouvé
H %	14,29	14,20
C %	85,71	85,74

TERTIOBUTYLCYCLOHEXANE

p. e. 167-169°	D ₄ ¹¹ = 0,8205	n _D ¹¹ = 1,4538
Réfraction moléculaire	{ Calculée = 46,18 Trouvée = 46,17	

25 gr. de tertibutylcyclohexane furent chauffés avec 7 gr. de AlCl³ à 150-160° pendant sept heures et demie. Il se formait environ 500 $\frac{c}{m}^3$ de gaz saturé qui par analyse donna les résultats suivants :

Volume de gaz analysé	2 $\frac{c}{m}^3$ 25
Volume d'oxygène	20 $\frac{c}{m}^3$ 4
Contraction d'H ² O	8 $\frac{c}{m}^3$ 2
Contraction de CO ²	9 $\frac{c}{m}^3$ 25
Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H ² O 3,5	3,65
Contraction CO ² 4,0	4,11

Ce gaz fut envoyé dans un tube coudé, plongeant dans un liquide refroidi à -7 -10°. On obtint $\frac{1}{2} \frac{c}{m}^3$ environ de liquide bouillant de -4 à +9°, représentant le cinquième environ du gaz condensé. Ceci semble indiquer que ce gaz contienne un peu de butane normal (voir chapitre II).

Après lavage et dessiccation on obtint 21 à 22 gr. d'un liquide bouillant à 150-170° lequel fut traité par un mélange sulfonitrique et redistillé ; on obtint 20 gr. de liquide incolore ayant les constantes suivantes ;

p. e. 160-165° $D_4^{11}=0,8041$ $n_D^{11}=1,4429$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=46,18 \\ \text{Trouvée}=46,15 \end{array} \right.$

Analyse .

Matière=0,1431 ; $H^2O=0,1857$; $CO^2=0,4501$

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,41
C %.....	85,71	85,76

Le produit obtenu à partir des trois butylcyclohexanes a sensiblement les mêmes constantes physiques et la même composition centésimale dans les trois cas. La nitration et la bromuration du produit de déshydrogénation montrent que l'on est en présence de quelques isomères du tétraméthylcyclohexane.

AMYLCYCLOHEXANE NORMAL

p. e. 194,5-198° $D_4^{11}=0,8160$ $n_D^{11}=1,4466$

Réfraction moléculaire $\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=50,80 \\ \text{Trouvée}=50,40 \end{array} \right.$

Analyse :

Matière=0,2032 ; $H^2O=0,2609$; $CO^2=0,6380$;

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,27
C %.....	85,71	85,80

6 gr. de cet hydrocarbure furent chauffés sept heures à 130-155° avec 2 gr. de $AlCl^3$. Lorsque la température atteignit les environs de 100° il se dégagait assez rapidement 500 $\frac{c}{m}^3$ de gaz ; ce dégagement continua une heure environ puis s'arrêta ; il s'était formé en tout 600 $\frac{c}{m}^3$ de gaz qui furent soumis à l'analyse :

Volume de gaz analysé	1 $\frac{c}{m}^3$ 38
Volume d'oxygène	20 $\frac{c}{m}^3$ 30
Contraction de H^2O	6 $\frac{c}{m}^3$ 34
Contraction de CO^2	7 $\frac{c}{m}^3$ 34

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,55
Contraction CO^2 4,0	4,11

Plus de la moitié du liquide forme une couche inférieure brun foncé. Après lavage à l'eau chaude, séchage et distillation, on obtint les fractions suivantes :

$\frac{1}{2}$ gr.	100-110°
1 gr. 5	160-170°
1 gr. 5	170-200°
1 gr. résidu.	

La fraction inférieure était saturée, la fraction intermédiaire contenait une trace de produits non saturés, tandis que la fraction 170-200° semblait ne pas contenir de produits saturés.

Par traitement de la fraction intermédiaire avec une solution sulfonitrique on obtint une petite fraction bouillant à 160-170°, $n_D^{12}=1,4432$. Ces deux constantes sont les mêmes que celles du produit obtenu à partir des butylcyclohexanes. Comme il n'y avait pas assez des deux fractions inférieures pour en faire l'étude, on les a conservées et mélangées ensuite avec les fractions correspondantes données par l'isoamylcyclohexane.

ISOAMYLCYCLOHEXANE

p. e. 190-194° $D_4^{11}=0,8136$ $n_D^{11}=1,4477$

Réfraction moléculaire	{ Calculée = 50,80
	{ Trouvée = 50,69

Analyse :

Matière = 0,1322 ;	$H^2O = 0,1692$;	$CO^2 = 0,4151$;
	Calculé	Trouvé
H %	14,29	14,26
C %	85,71	85,62

10 gr. de ce composé sont chauffés cinq heures à 130-140° avec 2 gr. de AlCl_3 .

Le dégagement est lent et se continue une heure et demie. 600 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ de gaz sont produits et analysés :

Volume de gaz analysé	1 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 65
Volume d'oxygène	18 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 30
Contraction de H^2O	5 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 39
Contraction de CO^2	6 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 35

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :		Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O	3,5	3,57
Contraction CO^2	4,0	3,93

On fait passer le gaz dans un tube plongeant dans un mélange réfrigérant à $-5 -7^\circ$; on obtient ainsi un liquide bouillant de $+1$ à 3° en laissant deux à trois gouttes de liquide moins volatil. Le point d'ébullition du butane normal est $+1^\circ$. Le gaz non condensé donne à l'analyse les mêmes résultats que le gaz original.

Le liquide restant sur le AlCl_3 a donné après traitement trois fractions saturées :

0 gr. 5	95-105°
1 gr. 5	160-170°
3 gr. 5	180-185°
2 à 3 gouttes de résidu.	

Les deux premières fractions furent mélangées avec les mêmes fractions obtenues à partir de l'amylocyclohexane normal et redistillées. On obtint :

1^{re} fraction : p. e. 99-102° ; $D_4^{11}=0,7749$; $n_D^{11}=1,4291$.

Réfraction moléculaire	{ Calculée = 32,33
	{ Trouvée = 32,60

Analyse :

Matière = 0,1593 ; $\text{H}^2\text{O} = 0,2047$; $\text{CO}^2 = 0,4994$;

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,26
C %.....	85,71	85,48

Ces constantes sont presque identiques à celles du méthylcyclohexane ($D_4^{11} = 0,7791$; $n_D^{11} = 1,4291$).

2^e fraction : p. e. 160-170° ; $D_4^{11} = 0,7953$; $n_D^{11} = 1,4378$.

Réfraction moléculaire	{ Calculée = 46,18
	{ Trouvée = 46,19

Analyse :

Matière = 0,1076 ; $\text{H}^2\text{O} = 0,1393$; $\text{CO}^2 = 0,3375$

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,38
C %.....	85,71	85,54

Ces constantes sont identiques à celles des produits obtenus à partir des butylecyclohexanes. (Voir tableau I).

3^e fraction obtenue à partir des produits de l'isoamylcyclohexane seuls :

p. e. 180-185° $D_4^{11} = 0,8081$ $n_D^{11} = 1,4455$

Réfraction moléculaire	{ Calculée = 50,80
	{ Trouvée = 50,60

Analyse :

Matière = 0,0960 ; $\text{H}^2\text{O} = 0,1232$; $\text{CO}^2 = 0,3016$

	Calculé	Trouvé
H %.....	14,29	14,26
C %.....	85,71	85,66

Détermination du poids moléculaire :

Substance : 0 gr. 2673.

Solvant benzène : 14 gr. 3940.

Abaissement de température : 0,60,

Poids moléculaire	{	Calculé=154
		Trouvé=154,8

Les résultats obtenus avec les alcoylcyclohexanes précédents, les constantes physiques de la dernière fraction, le fait qu'elle ne réagit pas sur le AlCl_3 et la déshydrogénation sur le noir de palladium, indiquent qu'on est en présence de pentaméthylcyclohexane. Malheureusement on n'avait pas assez de substance pour faire une identification plus complète.

M-DIÉTHYLCYCLOHEXANE

p. e. 169-173° ; $D_4^{11}=0,8118$; $n_D^{11}=1,4449$;

Réfraction moléculaire	{	Calculée=46,18
		Trouvée=45,90

10 gr. de ce produit furent traités par 3 gr. de AlCl_3 pendant quatre heures à 120-130°.

Il se dégagea $200 \frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ de gaz environ pendant les deux premières heures. L'analyse donna les résultats suivants :

Volume de gaz analysé	$1 \frac{\text{c}}{\text{m}^3} 85$
Volumé d'oxygène	$16 \frac{\text{c}}{\text{m}^3} 36$
Contraction H^2O	$6 \frac{\text{c}}{\text{m}^3} 33$
Contraction CO^2	$7 \frac{\text{c}}{\text{m}^3} 34$

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,4
Contraction CO^2 4,0	4,0

Le mélange du ballon contenait du AlCl_3 non changé ; la couche supérieure décantée, lavée, séchée, était incolore et pesait 8 gr. qui, par distillation donnèrent :

1 gr.	110-159°
6 gr. 5	160-165°
0 gr. 5 de résidu	

La fraction intermédiaire avait la même odeur que les produits correspondants, du butylcyclohexane, et les constantes physiques montraient que c'étaient du tétraméthylcyclohexane. (Voir tableau I).

$D_4^{11}=0,7969$	$n_D^{11}=1,4393$
Réfraction moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=46,18 \\ \text{Trouvée}=46,24 \end{array} \right.$

HYDROCARBURES SATURÉS ALIPHATIQUES

OCTANE NORMAL

p. e. 123,5-125°5 ;	$D_4^{11}=0,7155$;	$n_D^{11}=1,4027$
Réfraction moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=39,14 \\ \text{Trouvée}=38,87 \end{array} \right.$	

15 gr. d'octane furent chauffés pendant huit heures à 115-125° avec 4 gr. 5 de AlCl_3 .

Il y a un dégagement gazeux très rapide au début qui se ralentit ensuite mais se continue jusqu'à la fin. On recueille 1800 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ de gaz donnant à l'analyse les résultats suivants :

Volume de gaz analysé	2 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 1
Volume d'oxygène	18 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 8
Contraction de H^2O	7 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 4
Contraction de CO^2	8 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$ 6

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,54
Contraction CO^2 4,0	4,12

On fit passer ce gaz dans un tube deux fois coudé plongeant dans un mélange réfrigérant. Il se condensa 2 à 3 $\frac{\text{c}}{\text{m}^3}$

de liquide bouillant entre 0 et $+3^{\circ}$ et laissant un résidu d'une goutte de liquide (p. e. butane n. $+1^{\circ}$).

Le liquide du ballon donna une fraction saturée de 4 à 4 gr. 5 bouillant à $123-124^{\circ}$, $\frac{1}{2}$ gr. seulement étant distillé de 70 à 120° .

La portion supérieure possède les constantes suivantes, ce qui montre qu'on a affaire à de l'octane inaltéré :

$D_4^{11}=0,7115$;	$n_D^{11}=1,4017$	
Réfraction moléculaire	{	Calculée = 39,14
		Trouvée = 39,0

DÉCANE NORMAL

p. e. $170-173^{\circ}$; $D_4^{11}=0,7435$; $n_D^{11}=1,4189$;

Réfraction moléculaire	{	Calculée = 48,38
		Trouvée = 48,21

7 gr. de ce produit furent chauffés quatre heures à $140-150^{\circ}$ avec 2 gr. 5 de $AlCl_3$.

Il se dégagait $500 \frac{c}{m}^3$ de gaz environ pendant la première heure et la production continua jusqu'à un total de $750 \frac{c}{m}^3$ qui donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Volume de gaz analysé	$2 \frac{c}{m}^{33}$	
Volume d'oxygène	$18 \frac{c}{m}^{38}$	
Contraction de H^2O	$8 \frac{c}{m}^{32}$	
Contraction de CO^2	$9 \frac{c}{m}^{35}$	
Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :		Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O	3,5	3,56
Contraction CO^2	4,0	4,12

Le liquide restant donne les fractions saturées suivantes :

1 goutte	$69-73^{\circ}$
1 gr.	$155-168^{\circ}$
3 gr.	$168-170^{\circ}$

La fraction supérieure a les constantes physiques suivantes :

$D_4^{11}=0,7377$	$n_D^{11}=1,4160$
Réfraction moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=48,33 \\ \text{Trouvée}=48,04 \end{array} \right.$

C'est du décane non transformé.

HEPTADÉCANE NORMAL BRUT.

p. e. 275-310°, se décompose un peu à la distillation. Ce produit fut recristallisé dans l'alcool et donnait des cristaux:

p. f. 18,5-19°,0 ;	$D_4^{20}=0,7763$;	$n_D^{20}=1,4335$
Réfraction moléculaire	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée}=80,70 \\ \text{Trouvée}=80,48 \end{array} \right.$	

Analyse :

Matière=0,1419 ;	$H^2O=0,1927$;	$CO^2=0,4414$;
	Calculé	Trouvé
	Pour $C^{17}H^{36}$	

H %.....	15,00	15,08
C %.....	85,00	84,82

5 gr. de ces cristaux sont chauffés quatre heures à 150-160° avec 1 gr. de $AlCl^3$. Après trois heures environ le dégagement gazeux s'arrête en donnant au total $370 \frac{c}{m}^3$ de gaz qui donnent les résultats suivants :

Volume de gaz analysé	$1 \frac{c}{m}^{38}$
Volume d'oxygène	$16 \frac{c}{m}^{34}$
Contraction de H^2O	$6 \frac{c}{m}^{33}$
Contraction de CO^2	$7 \frac{c}{m}^{32}$

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,5
Contraction CO^2 4,0	4,0

Moins d'un quart de liquide est coloré en brun foncé.

La couche supérieure jaune, 2 gr. 5 environ, est décantée et versée dans l'eau, lavée à l'eau chaude et séchée sur CaCl_2 . La solution incolore cristallise par refroidissement (p. f. 18,5-19°).

$$D_4^{20} = 0,7746 ; \quad n_D^{20} = 1,4347$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée} = 80,70 \\ \text{Trouvée} = 80,78 \end{array} \right.$$

Ceci montre qu'il n'y a pas de produit saturé, excepté le produit non transformé, comme dans les deux cas précédents.

DIISOBUTYL OU DIMÉTHYL - 2-5 HEXANE

$$\text{p. e. } 106-108^{\circ},5 ; \quad D_4^{11} = 0,7197 ; \quad n_D^{11} = 1,3996$$

$$\text{Réfraction moléculaire} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée} = 39,14 \\ \text{Trouvée} = 39,04 \end{array} \right.$$

14 gr. de ce composé furent mélangés avec 4 gr. de AlCl_3 . Avant même de chauffer au bain d'huile, on observa un dégagement abondant d' HCl mêlé d'un peu d'un gaz inflammable ; le AlCl_3 brunit et se liquéfia bien qu'il n'y ait pas d'échauffement. On obtint 100 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ environ de ce gaz qui donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Volume de gaz analysé	1 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^{37}$
Volume d'oxygène	17 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^{34}$
Contraction H^2O	6 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^{31}$
Contraction CO^2	6 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^{39}$

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,59
Contraction CO^2 4,0	4,06

La solution fut chauffée pendant six heures, à 100-110°. Le gaz se dégagait rapidement au début et continua len-

tement jusqu'à la fin. On obtint $2000 \frac{c}{m}^3$ de gaz qui donnent les résultats suivants :

Volume de gaz	$1 \frac{c}{m}^3 8$
Volume d'oxygène	$17 \frac{c}{m}^3 3$
Contraction H^2O	$6 \frac{c}{m}^3 6$
Contraction CO^2	$7 \frac{c}{m}^3 35$

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O	3,5 3,7
Contraction CO^2	4,0 4,08

On fit passer 1 litre environ du gaz dans un tube plongé dans un mélange réfrigérant à -5 — -7° . Il se condensa environ 700 à $800 \frac{c}{m}^3$ de gaz donnant $3 \frac{c}{m}^3$ d'un liquide dont $2 \frac{c}{m}^3$ bouillent à $+1$ — $+4^\circ$, et $1/2 \frac{c}{m}^3$ à $9-12^\circ$ (p. e. butane normal $+1^\circ$, p. e. tétraméthylméthane 9°), en laissant un résidu à la température ordinaire. Le point d'ébullition de ce dernier n'a pu être déterminé exactement, mais il commence à bouillir à $26-28^\circ$.

Le gaz non condensé donne à l'analyse les mêmes résultats que le gaz avant condensation.

Le liquide restant dans le flacon fut lavé, séché et distillé. On obtint les portions suivantes :

2-3 gouttes	$70-100^\circ$
3-5 gouttes	$100-110^\circ$
1 gr.	$110-180^\circ$
2-3 gr. résidu	

Les deux fractions inférieures étaient saturées, la fraction $110-180^\circ$ contenait un peu de produits non saturés, tandis que le résidu était composé presque exclusivement de produits non saturés.

DIISOAMYL OU DIMÉTHYL-2-7 OCTANE

p. e. 157-159° ; $D_4^{11}=0,7354$; $n_D^{11}=1,4134$

Réfraction moléculaire	{	Calculée=48,38
		Trouvée=48,20

1. 10 gr. de ce composé furent chauffés pendant quatre heures à 135-145° avec 6 gr. de $AlCl_3$. Il se dégagait 1700 $\frac{c}{m}^3$ de gaz qui donnèrent les résultats suivants à l'analyse :

Volume de gaz analysé	2 $\frac{c}{m}^3$
Volume d'oxygène	21 $\frac{c}{m}^3$
Contraction de H^2O	7 $\frac{c}{m}^3$
Contraction de CO^2	8 $\frac{c}{m}^3$

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,61
Contraction CO^2 4,0	3,95

Si l'on fait passer une certaine quantité de ce gaz dans un mélange réfrigérant à -5° on obtient environ 3 $\frac{c}{m}^3$ de liquide bouillant à $+1$ $+4^\circ$ (p. e. du butane normal $+1^\circ$) et une petite quantité bouillant à $9-11^\circ$ (p. e. du tétraméthylméthane $=9^\circ$). Il reste $1/2$ $\frac{c}{m}^3$ de liquide bouillant à $36-40^\circ$ (p.e. du cyclopentane, $=36^\circ$).

Le liquide qui reste dans le ballon est composé surtout d'une couche inférieure brun foncé. Il est lavé, séché et distillé ; il donne 2 à 2 $\frac{c}{m}^3$ d'une fraction saturée bouillant entre 50 et 170° .

2. En employant 10 gr. de diisoamyle et 4 gr. de $AlCl_3$ dans les mêmes conditions, on obtient 1200 $\frac{c}{m}^3$ de gaz, et environ 4 gr. de liquide saturé bouillant entre 50 et 180° .

3. Cette réaction fut encore répétée avec 50 gr. de diisoamyle que l'on chauffa sept heures à $110-120^\circ$ avec 10 gr. de $AlCl_3$. La production de gaz se continua pendant cinq

heures et donna $3500 \frac{c}{m^3}$ de gaz ; après passage dans un mélange réfrigérant, un tiers environ se condensa en un liquide bouillant entre 0 et 12° et laissant $1 \frac{c}{m^3}$ environ de liquide à la température ordinaire.

Le liquide du ballon était formé, pour les trois-quarts environ, d'une couche supérieure qui, par décantation, lavage et séchage, donna 35 gr. d'un liquide incolore saturé. 30 gr. de ce liquide, distillés soigneusement, donnèrent les fractions suivantes :

Quantité	p. e.	D_4^{11}	n_D^{11}
2 gr. 5	50-100°	0,6677	1,3799
8 gr.	100-154°	0,7289	1,4100
8 gr.	155-159°	0,7370	1,4149
5 gr.	160-185°	0,7431	1,4184
1 gr. 5	215-225°	0,7718	1,4316
1 gr. 5	225-285°	—	—
1 gr.	résidu un peu jaune.		

La dernière fraction commence à se décomposer pendant la distillation.

Il était impossible avec de si petites quantités de matière de prendre plus de fractions car la température monte régulièrement jusqu'à 155° , où passe le diisoamyle non transformé. Les constantes physiques de ces fractions indiquent qu'elles sont composées d'hydrocarbures aliphatiques (voir page 20).

La fraction la plus pure, ayant le point d'ébullition le plus resserré, $215-225^\circ$, fut analysé et donna des résultats qui correspondent à un mélange de $C^{12}H^{26}$ et $C^{13}H^{28}$. Le poids moléculaire est entre celui de ces deux hydrocarbures.

Analyse.:

Matière=0,0878 ;	H ² O=0,1222 ;	CO ^a =0,2731 ;	
	Calculé	Trouvé	
	C ¹² H ²⁶	C ¹³ H ²⁸	
H % .	15,29	15,22	15,46
C % ..	84,71	84,78	84,81

Détermination du poids moléculaire :

Substance 0 gr. 3552

Solvant benzène : 17 gr. 6195

Abaissement de température : 0°,56

Poids moléculaire	{ Calculé=170 et 184
	{ Trouvé=180

3 gr. des deux fractions bouillant le plus haut furent traités avec 1 gr. de AlCl_3 à 120-130° pendant sept heures.

Il se produisit 200 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'un gaz qui, par analyse donnèrent :

Volume de gaz analysé 1 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 8

Volume d'oxygène 16 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 3

Contraction de H^2O 6 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 4

Contraction de CO^2 7 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 1

Calculé pour butane	Trouvé pour 1 vol.
pour 1 vol. de gaz :	de ce gaz :

Contraction H^2O	3,5	3,59
----------------------------------	-----	------

Contraction CO^2	4,0	3,99
---------------------------	-----	------

Le liquide du ballon contenait 1 gr. 5 de liquide saturé incolore qui fut redistillé ; une moitié passait entre 60 et 215°, l'autre restait comme résidu incolore.

BUTYLBENZÈNE SECONDAIRE

10 gr. de butylbenzène secondaire furent chauffés pendant quatre heures à 140-155° avec 2 gr. 5 de AlCl_3 . Il se produisit 600 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ de gaz environ qui donnèrent à l'analyse les résultats suivants :

Volume de gaz analysé 1 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 9

Volume d'oxygène 18 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 2

Contraction de H^2O 6 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 7

Contraction de CO^2 7 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ 5

Calculé pour butane pour 1 vol. de gaz :	Trouvé pour 1 vol. de ce gaz :
Contraction H^2O 3,5	3,53
Contraction CO^2 4,0	3,96

Une petite quantité seulement de liquide reste inaltéré dans le ballon. Elle est décantée, lavée et distillée ; elle donne une série de produits passant de 120 à 210°. Environ 2 gr. de produit 190-210° furent récupérés ; le point d'ébullition se rapproche de celui du tétraméthylbenzène, mais bien que cette fraction ait été bromée de la même manière que les produits de déshydrogénation des butylcyclohexanes on n'a pu obtenir de cristaux de produit dibromé.

Influence du temps de chauffage, de la température, et de la quantité de $AlCl^3$ sur la vitesse de la réaction.

1. 20 gr. d'éthylcyclohexane, p. e. 128,5-130°, furent chauffés au bain-marie pendant une heure, avec 5 gr. de $AlCl^3$. La solution, faiblement jaune, donne après lavage et distillation, les résultats suivants :

3-4 gr.	118-120°
15-16 gr.	120-127°
1-2 gr.	127-129°

Ceci indique qu'un peu plus de la moitié du composé original était changé en diméthylcyclohexane.

2. Quand la solution est chauffée deux heures de plus au bain-marie avec 5 gr. de $AlCl^3$, la fraction qui distille passe entièrement à 118-120° (p. e. diméthylcyclohexane 118-120°)

3. La même expérience fut répétée en chauffant la solution au bain d'huile à 120-130° pendant une heure et demie. Tout le produit distillait entre 118 et 120°.

4. En chauffant 10 gr. d'éthylcyclohexane avec 0 gr. 5 de $AlCl^3$ pendant quatre heures à 115-120°, il se forme 25 à

30 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ de gaz pendant les deux premières heures. Quand on distille le produit incolore, 8 gr. environ passent à 117-119° (p. e. diméthylecyclohexane 118-120°), et 1 gr. à 119-124° ce qui montre qu'un peu d'éthylecyclohexane reste inaltéré.

5. 20 gr. d'éthylecyclohexane furent chauffés avec 20 gr. de AlCl_3 pendant cinq heures à 115-120°. Il se forma de 70 à 80 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ de gaz que l'analyse indiquait comme étant de l'éthane. Le liquide par distillation passait entièrement entre 117 et 120° (p. e. diméthylecyclohexane 118-120°).

La quantité de AlCl_3 employée n'influence pas, dans ce cas, la quantité des produits obtenue dans les deux dernières réactions.

6. On chauffa 5 gr. de tertibutylecyclohexane à 130-140° avec 5 gr. de AlCl_3 pendant quatre heures. On obtint 400 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ de gaz et 3 $\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'un liquide saturé, p. e. 155-165°. On a trois fois plus de gaz que lorsqu'on employait 30 % de AlCl_3 . Le gaz se condense dans un mélange réfrigérant, en un liquide bouillant de -4° à +10° et qui contient probablement un peu de butane normal.

CHAPITRE IV

DÉSHYDROGÉNATION DE QUELQUES HYDROCARBURES CYCLIQUES ET LEUR IDENTIFICATION

On a déterminé la constitution des composés cycliques saturés transformés par l'action du AlCl_3 , au moyen de la déshydrogénation qui conduit aux dérivés benzéniques correspondants. On a employé pour cela la méthode de Zelinsky(1) qui fait passer les vapeurs du liquide sur du noir de palladium chauffé à environ 300° .

PRÉPARATION DU CATALYSEUR

Le noir de palladium est préparé par la méthode indiqué par G. Tausz et N. Von Putnoky (2) avec quelques précautions supplémentaires.

10 gr. de chlorure de palladium sont dissous dans un peu d'eau. Si la dissolution ne se fait pas facilement, on ajoute un peu de HCl dilué. La solution est ensuite étendue de $500\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'eau bouillante et de $2\frac{\text{c}}{\text{m}}^3$ d'acide formique ($d=1,18$ à $1,22$). On opère en solution faiblement alcalinisée par une solution de potasse à 30 %. L'addition de

(1) *Ber.*, 1911, 44, 3121-3125.

(2) *Ber.*, 1919, 52, 1573-1583.

potasse se fait par 5 à 10 gouttes à la fois et en agitant énergiquement après chaque addition. Le précipité brun qui s'est formé au début dans la solution change graduellement de couleur pour se transformer en précipité noir granuleux. Lorsque la solution est suffisamment alcaline le précipité tombe au fond et la liqueur est parfaitement claire, bien qu'elle contienne des particules de noir en suspension.

On ajoute ensuite de l'acide formique goutte à goutte à l'aide d'une burette jusqu'à ce qu'on observe un dégagement gazeux faisant monter le précipité.

G. Tausz et N. Putnoky indiquent que la solution devient noire à ce moment à cause du palladium en suspension ; mais ceci n'a pas été observé. On laisse alors refroidir le mélange. Le noir de palladium est filtré sur un petit entonnoir de Büchner, lavé soigneusement à l'eau et desséché à fond dans le vide sur SO^4H^2 . Le noir est introduit dans un tube de petit diamètre, de 40 $\frac{\text{cm}}{\text{m}}$ de long environ. On place des tampons de laine de verre à chaque extrémité et on l'introduit dans un four électrique.

Au début, on utilisait de l'amiante imprégnée de noir de palladium, mais on a reconnu qu'il y avait de grandes difficultés pour le séchage et la manipulation était particulièrement ennuyeuse. Comme on employait une petite quantité de palladium pour tous les essais, on était obligé de refaire du noir chaque semaine ; aussi le procédé utilisant l'amiante fut-il abandonné.

La vie du catalyseur peut varier de deux à trois jours à deux semaines ; quelquefois l'empoisonnement est dû à l'air du laboratoire et quelquefois aussi, on peut l'attribuer à une petite variation dans la méthode de préparation.

Un noir mal fait se présente, lorsqu'on le met sur filtre, sous l'aspect d'une poudre fine, de couleur brun-mat très foncée, presque noire. Par contre, un noir actif est d'apparence spongieuse, plus noir et occupe un volume beaucoup plus grand, les particules étant grosses.

La meilleure température de déshydrogénation a été trouvée entre 280° et 300°. Cette température a été prise la tige du thermomètre étant à l'extérieur du tube à catalyse ; le réservoir étant placé au milieu du four. On avait reconnu précédemment que la température ne variait pas de plus de 5°, qu'elle soit prise à l'extérieur ou à l'intérieur du tube. Au-dessus de cette température, on pyrogène les produits tandis qu'au-dessous de 280° la déshydrogénation est diminuée. On a observé également que lorsqu'on a des groupes méthyl dans un noyau, la formation de carbone augmente de plus en plus avec le nombre de ces groupements. C'est ainsi que, dans le cas du tétraméthylcyclohexane, on perd de cette façon beaucoup de produit.

On peut prolonger la vie du noir de palladium en le chauffant jusque vers 400°, refroidissant ensuite à 300° et recommençant l'opération. On peut observer immédiatement l'accélération de la déshydrogénation.

Lorsque l'activité du noir de palladium est bien diminuée on le traite dans un becher par un peu d'eau régale composée de : 10 p. HCl, 1 p. NO^3H et 10 p. d'eau. Le palladium est facilement dissous en laissant une plus ou moins grande quantité de carbone qui est filtré. La solution est évaporée à sec au bain-marie, refroidie et traitée par l'acide chlorhydrique concentrée, puis évaporée de nouveau presque à sec.

On n'a plus ensuite qu'à précipiter le noir.

DÉSHYDROGÉNATION DES HYDROCARBURES TRANSFORMÉS PAR LE AlCl_3

1. Produit de l'Éthylcyclohexane :

La température du four électrique était de 290-300°. L'hydrocarbure fut introduit à la vitesse de 2 gouttes par minute. La production d'hydrogène fut suivie au moyen d'un tube partant du flacon récepteur et plongeant dans

une capsule pleine d'eau ce qui permettait de compter les bulles.

Après chaque passage, le liquide était redistillé, surtout dans le cas où le catalyseur était très actif, et la fraction inférieure repassée sur le noir de palladium.

Après quatre passages d'environ 30 gr. de produit sur le noir de palladium on obtint par distillation 3,5 à 4 gr. de liquide, p. e. 136-138° ; $D_4^{11} = 0,8676$; $n_D^{11} = 1,4966$ et possédant l'odeur caractéristique du xylène.

Par nitration à froid avec un mélange sulfonitrique, il donne un mélange de mono- et de dinitroxylène, facilement soluble dans l'alcool bouillant. Si on était en présence de paraxylène on obtiendrait par nitration à froid le paradiméthyltrinitrobenzène difficilement soluble dans l'alcool bouillant.

Les cristaux de mono et dinitroxylène obtenus par précipitation de la solution alcoolique bouillante, sont traités par une petite quantité de mélange sulfonitrique, et chauffés au bain-marie pendant deux heures. Au bout de ce temps on ajoute de l'eau ; il se forme des cristaux que l'on recueille et sèche, dissout avec difficulté dans l'alcool bouillant puis reprécipite par refroidissement. Ils fondent à 175-177° au bain de mercure en se sublimant un peu au-dessus de 150° (m-diméthyltrinitrobenzène p. f. 176-177°).

L'hydrocarbure inattaqué, après traitement avec un mélange sulfonitrique à froid, fut lavé et distillé. Le liquide passait à 117-118° et possédait les mêmes constantes physiques que le liquide original.

2. Produit du Paradiméthylcyclohexane :

Ce produit fut traité exactement de la même manière que dans le cas précédent. Après passage de 20 $\frac{c}{m}^3$ environ de la solution sur le noir de palladium on obtint 1 $\frac{c}{m}^3$ environ de produit déshydrogéné, p. e. 135-137,5°. Ce produit par nitration à froid, donna un mélange de mono et dinitroxylène qui, par chauffage au bain-marie avec un mélange

sulfonitrique se transforma en métadiméthyltrinitrobenzène p. f. 175-177°.

3. Produit de l'orthodiméthylcyclohexane :

20 gr. de ce produit par passage sur le noir de palladium donnèrent 1 $\frac{c}{m}^3$ environ d'une fraction passant à 130-136°; celle-ci fut traitée à froid au moyen d'un mélange sulfonitrique qui nitrâit les dérivés benzéniques pendant que les hydrocarbures saturés restaient inaltérés. Par addition d'eau, le produit nitré cristallisa et, après filtration, il fut pressé entre le filtre pour éliminer l'hydrocarbure saturé. Ces cristaux chauffés au bain-marie avec une solution sulfonitrique, donnèrent du métadiméthyltrinitrobenzène, p. f. 175-177°.

4. Produit des propylcyclohexanes :

Les produits provenant des deux isomères ont été déshydrogénés séparément, puis ensuite mélangés. On obtint une fraction de quelques $\frac{c}{m}^3$, p. e. 146-150° qui, par nitration donna des cristaux se sublimant au-dessus de 180° et fondant à 230-232° (triméthyl-1-3-5 trinitrobenzène p. f. 230-233°).

5. Produits des butylcyclohexanes :

Les produits furent déshydrogénés séparément, mélangés et une petite fraction bouillant au-dessus de 180° fut nitrée à froid avec un mélange sulfonitrique, ce qui donna des cristaux, p. f. 183-186°. Les trois isomères dinitrés du tétraméthylbenzène ont les points de fusion suivants :

Isomère	1-2-3-5	p. f. 158-165-182°
—	1-2-3-4	p. f. 178°
—	1-2-4-5	p. f. 205°

Le produit nitré obtenu n'est donc pas assez défini.

Un peu de produit déshydrogéné fut bromé de la façon suivante : environ 1 gr. de liquide est mélangé dans un petit ballon avec 5 $\frac{c}{m}$ d'acide acétique, on ajoute le brome lentement en refroidissant la solution sous l'eau courante.

Lorsque la couleur du brome persiste, on ajoute de l'eau et le produit bromé tombe au fond du tube ; on décante l'eau, ajoute de l'alcool et il cristallise en beaux cristaux blancs, p. f. 189-193°. Les trois isomères dibromés fondent entre 196- et 205°. Pour être plus certain que le produit est un mélange des différents isomères dibromés du tétraméthylbenzène, le poids moléculaire a été déterminé :

Substance	0 gr. 417
Solvant benzène	14 gr. 32
Abaissement de température	0°50
Poids moléculaire	{ Calculé=292. Trouvé=291.

6. Produit de l'isoamylecyclohexane p. e. 180-185°.

Une petite quantité de matière fut passée sur le noir de palladium à 300°. Il se produisit une assez grande quantité de gaz et quelques gouttes d'un liquide d'odeur entièrement différente de l'hydrocarbure saturé. Ce liquide brunit par addition d'un mélange sulfonitrique ce qui indique la présence de composés benzéniques, mais on en a trop peu pour faire une identification complète.

CONCLUSIONS

I. — On a montré que les différents hydrocarbures dérivés du cyclohexane, traités par le chlorure d'aluminium, donnent les composés méthylés correspondants. Par exemple, l'éthyl- les propyl-, les butylcyclohexanes donnent respectivement le diméthyl-, le triméthyl- et le tétraméthylcyclohexanes. Le métadiéthylcyclohexane donne les mêmes produits saturés que les composés butylés.

II. — Lorsque c'est possible, les radicaux méthyl se transposent en méta ; par exemple l'ortho- et le paradiméthyl et l'éthylcyclohexane donnent le métadiméthylcyclohexane, tandis que le propylcyclohexane donne le triméthyl-1-3-5 cyclohexane.

III. — La coupure des chaînes latérales est une réaction secondaire qui augmente avec la grosseur de la chaîne. Elle donne le gaz correspondant à la chaîne latérale et un produit non saturé qui se polymérise. Avec le diéthylcyclohexane, les deux radicaux éthyl se soudent pour donner du butane.

IV. — L'amylocyclohexane normal et l'isoamylocyclohexane donnent des quantités variables de méthyl et tétraméthylcyclohexane, l'isoamylocyclohexane donnant aussi un produit correspondant au pentaméthylcyclohexane.

V. — On a montré que les hydrocarbures aliphatiques normaux se coupent entre le quatrième et le cinquième carbone, en donnant du butane, et que les chaînes plus longues que l'octane se coupent aux deux extrémités pour donner deux molécules de butane et un résidu non saturé.

VI. — Avec les hydrocarbures ayant des groupements

secondaires, il se fait non seulement une coupure, mais aussi une transposition des groupes résultants, en une grande série d'hydrocarbures saturés.

VII. — On a émis des théories expliquant ces réactions et établi une comparaison entre les résultats obtenus et le cracking des pétroles par le AlCl_3 .

VIII. — L'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques avec le noir de platine préparé par la méthode de Voorhees et Adams est rapide et satisfaisante excepté avec les chaînes latérales normales de plus de quatre carbones qui se coupent en donnant un peu de méthylcyclohexane.

IX. — On a enfin prouvé la structure de quelques hydrocarbures cycliques par déshydrogénation sur le noir de palladium suivant la méthode de Zelinski, et identification des hydrocarbures aromatiques formés par quelques-uns de leurs dérivés. Cette méthode d'identification a été trouvée très satisfaisante mais la quantité de produits déshydrogénés diminue avec l'accumulation des groupements méthyl sur le noyau.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I :	
Historique	3
Discussion des résultats	13
CHAPITRE II :	
Préparation des matières premières.	35
Produits bromés.	35
Dérivés aromatiques.	35
Hydrocarbures aliphatiques.	40
Hydrogénation sur nickel.	43
Hydrogénation sur noir de platine	44
CHAPITRE III :	
Action du chlorure d'aluminium sur :	
Hydrocarbures cycliques.	51
Hydrocarbures aliphatiques.	70
CHAPITRE IV :	
Déshydrogénation de quelques hydrocarbures cycliques et leur identification.	80
CONCLUSIONS.	86

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

CHALEURS SPÉCIFIQUES
ET POIDS ATOMIQUES

VU ET APPROUVÉ :

Le Doyen,

E. DEPÉRET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Lyon, le 11 avril 1924.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

J. CAVALIER.

Les Membres du Jury.

V. GRIGNARD, R. LOCQUIN,

G. THOVERT.

